

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RÚBIA CARLA BARATO PLOCHARSKI

**REVISÃO DO CÁLCULO DO ÍNDICE DE CETANO PARA MISTURAS BX
DE BAIXO TEOR DE ENXOFRE COMERCIALIZADAS NO PARANÁ**

CURITIBA

2013

RÚBIA CARLA BARATO PLOCHARSKI

**REVISÃO DO CÁLCULO DO ÍNDICE DE CETANO PARA
MISTURAS BX DE BAIXO TEOR DE ENXOFRE
COMERCIALIZADAS NO PARANÁ**

**Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Química, Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná.**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

CURITIBA

2013

P729r

Plocharski, Rúbia Carla Barato

Revisão do cálculo do índice de cetano para misturas BX de baixo teor de enxofre comercializadas no Paraná / Rúbia Carla Barato Plocharski. – Curitiba, 2013.

142f. : il. color, tab., graf.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto

1. Combustíveis diesel -- Controle de qualidade -- Modelos matemáticos. 2. Enxofre. I. Yamamoto, Carlos Itsuo.

II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD: 665.5384



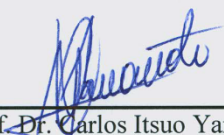
Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Setor de Tecnologia
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

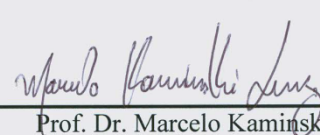


ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos vinte e oito dias do mês de junho de 2013, no Auditório Superior do Prédio de Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dr. Carlos Itsuo Yamamoto, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a quinquagésima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Carlos Itsuo Yamamoto (PPGEQ/UFPR), Marcelo Kaminski Lenzi (PPGEQ/UFPR) e José Luís Fabris (CPGEI/UTFPR). Às 08h30min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Rubia Carla Barato Plocharski** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada *“Revisão do cálculo do Índice de Cetano para misturas Bx de baixo teor de enxofre comercializadas no Paraná”*. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

Curitiba, 28 de junho de 2013.


Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
(PPGEQ/UFPR) – Orientador


Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi
(PPGEQ/UFPR) – Membro Interno


Prof. Dr. José Luís Fabris
(CPGEI/UTFPR) – Membro Externo

Dedico este trabalho aos meus pais Antonio e Zeni, a minha irmã Andréa e aos meus grandes amores Paulo, Paulo H & Pedro, razão de minha existência e incentivadores em minha vida pessoal e profissional.

Agradeço:

A meu querido Deus, que apesar de nós às vezes nos afastarmos dele, ele nunca nos abandona em nossa caminhada...

Aos meus amados pais, que estão sempre comigo e estiveram ao meu lado para me incentivar...

Aos meus herdeiros Paulo H. & Pedro H. por todo apoio direto e indireto, amor e compreensão nos momentos difíceis na realização deste trabalho.

Ao meu marido, Paulo Henrique, que amo intensamente e que sempre me acompanhou em todos os momentos e conquistas da minha vida...

Ao meu orientador Prof. Carlos Itsuo Yamamoto, que acreditou em meu potencial...

Ao Sr. Marcelo Oliveira de Araújo (Petrobras Distribuidora S/A) e ao Sr. Juarez Paulin (Gerente Setorial de Qualidade de Produtos) por ceder gentilmente o aditivo detergente e o óleo Diesel tipo A S50.

Aos Professores que me incentivaram e ajudaram neste processo... Prof. Fernando Voll, Prof. ^a Elaine Takeshita, Prof. Marcelo K. Lenzi e muito...muito especialmente ao Prof. Moacir Kaminski pelo interesse, orientação, compreensão, incentivo e dedicação em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho além de sua amizade, suas sugestões e contribuições valiosas para este estudo...

Aos meus amigos de pós-graduação e de LACAUT que são como joias ao enriquecer o meu existir, Rúbia Mariah, Caroline Carriel, Renata, Aline, Maria Judite, Maura, Odilon, Juscelino, André, Cristiana, Eloise, Lilian, Valcineide, Diogo e especialmente à Karine por estar sempre disposta a ajudar e pelo seu companheirismo e amizade incondicional.

As minhas amigas Tatiana e Nicole pelo apoio psicológico bem como partilhar as angústias e frustrações.

Ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – LACAUT pela infraestrutura oferecida e pelo incentivo ao desenvolvimento deste estudo...

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste estudo...

Muitíssimo Obrigada.

RESUMO

Em tempos mais recentes, as normas que regem a comercialização de combustíveis têm refletido uma crescente preocupação com o meio ambiente. Isso tem forçado a redução de compostos de enxofre presentes no óleo diesel, o que altera o processamento das correntes de nafta empregadas em sua composição. Além disso, no caso do óleo diesel comercializado no Brasil, a adição do biodiesel ao óleo diesel também provoca alterações de composição que fatalmente irão interferir nas propriedades finais da mistura combustível. No presente trabalho estudou-se a caracterização do diesel com baixos teores de enxofre, utilizando amostras preparadas em laboratório (com diferentes concentrações de biodiesel e aditivo) e de amostras comercializadas no Paraná no período de Janeiro a Agosto de 2012. Outro parâmetro estudado foi a comparação e a nova identificação dos coeficientes da correlação, levando-se em conta: a inserção de biodiesel e a influência de aditivos detergentes utilizado no óleo diesel.

As amostras coletadas foram analisadas seguindo a portaria 65/2011 para o Óleo Diesel e a portaria 14/2012 para o Biodiesel, estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), utilizando metodologia acreditada pelo Inmetro seguindo a NBR ISO/IEC 17025. Cada amostra passou por uma série de ensaios que permitiram determinar com segurança a qualidade do combustível disponibilizado aos consumidores. Utilizou-se a ferramenta do planejamento experimental para delinear as condições do conjunto de concentrações de Biodiesel (0%, 5%, 8%, 15% e 20% v/v) e de Aditivo (0 ppm, 200 ppm e 400 ppm), perfazendo um total de quinze amostras de concentração preestabelecidas. O IQT "Ignition Quality Tester" foi utilizado para quantificar o número de cetano derivado (DCN) do óleo diesel tipo A (sem adição de biodiesel), Tipo B (S50 com 50 ppm de enxofre) e biodiesel (B100). Através desta análise é possível fornecer as variáveis de entrada, juntamente com as demais variáveis independentes (T10, T50, T90 e D15) para compor a modelagem matemática do Índice de Cetano Calculado (ICC). Este estudo propiciou concluir que as propriedades físico-químicas do óleo diesel mudaram com a redução do teor de enxofre. Além do enxofre, a massa específica também teve seu valor médio diminuído. Outras propriedades como: frações de destilação, ponto de fulgor e número de cetano derivado obtiveram aumento em seus valores, devido ao hidrotratamento ao qual o óleo é submetido. A influência de aditivos no número de cetano ficou irrelevante no atual panorama. O biodiesel com concentração de 5% v/v, tem pouca interferência no cálculo do Índice de cetano.

Com a previsão de aumento nas concentrações de biodiesel ao óleo diesel faz-se necessárias correlações que contemplem o biodiesel no ICC. Os modelos matemáticos lineares são menos adequados para a predição do Índice de Cetano Calculado (R^2 de 0,68). Modelos quadráticos (R^2 de 0,80) e não lineares do tipo exponencial e de potência (R^2 de 0,90) obtiveram os melhores resultados na elaboração da modelagem.

Praticamente todos os ensaios apresentam valores acima daqueles previstos pelo modelo da norma ASTM D4737, mas a probabilidade maior para a elevação do DCN e ICC observada é que resulte do hidrotratamento pelo qual o combustível passou, acompanhado de um certo nível do hidrocraqueamento alterando a composição natural do óleo diesel.

Palavras-chave: óleo diesel, IQT, Índice de Cetano Calculado, modelo matemático.

ABSTRACT

Nowadays, the rules' governing the marketing of fuels has reflected a growing concern for the environment. This has forced a reduction of sulfur compounds present in diesel fuel, which changes the processing streams of the naphtha used in the composition. Furthermore, in the case of diesel commercialized in Brazil, adding biodiesel to diesel fuel composition also causes changes which inevitably will interfere with the properties of the final fuel blend. In the present work we studied the characterization of diesel with low sulfur content, using samples prepared in the laboratory (with different concentrations of biodiesel and additive) and samples sold in Parana in the period from January to August 2012. Another parameter was studied for comparison and identification of correlation coefficients, taking into account: the insertion of biodiesel and the influence of detergent additives used in diesel oil.

The samples were analyzed following the regulation 65/2011 for Diesel and 14/2012 for Biodiesel, established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), using methodology accredited by INMETRO following the ISO / IEC 17025. Each sample underwent a series of tests that allowed safely determine the quality of the fuel available to consumers. The experimental design tool was used to outline conditions of Biodiesel concentrations (0%, 5%, 8%, 15% and 20% v / v) and Additive (0 ppm, 200 ppm and 400 ppm) , making a total of fifteen samples of predetermined concentration. The IQT "Ignition Quality Tester" was used to quantify the derived cetane number (DCN) of diesel oil type A (without addition of biodiesel), Type B (S50 with 50 ppm sulfur) and biodiesel (B100) This analysis is possible to provide the input variables, and with the other independent variables (T10, T50, T90 and D15) to compose mathematical modeling of Cetane Index Calculated (ICC). This study led to the conclusion that the physico-chemical properties of diesel changed by reducing the sulfur. Besides sulfur, the density also had decreased its average value. Other properties such as fractional distillation, flash point and derived cetane number had increase in their values due to hydrotreating to which the oil is subjected. The influence of additives on the cetane number was irrelevant in the current scenario. The biodiesel concentration of 5% v /v, has little interference in computing the Cetane number.

With the anticipated increase in the concentrations of biodiesel to diesel it is necessary correlations that include biodiesel in ICC. The mathematical models are not suitable for linear prediction of Calculated Cetane Index (R^2 de 0,68). Quadratic models (R^2 of 0.80) and nonlinear exponential type and power (R^2 of 0.90) achieved the best results in the development of modeling.

Virtually all tests have values higher than those predicted by the model of ASTM D 4737, but more likely to elevate the DCN and ICC results of hydrotreating, accompanied by a certain level of hydrocracking that alters the natural diesel composition.

Key words: oil diesel, IQT, index cetane number, and prediction model.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – MAPA DO ESTADO DO PARANÁ APRESENTANDO AS DIVISÕES POR REGIÃO.	43
FIGURA 3.2 – DESTILADORES AUTOMÁTICOS - OPTIDIST E HERZOG.	45
FIGURA 3.3 – DENSÍMETRO DIGITAL DE BANCADA DMA 5000 M – ANTON PAAR	45
FIGURA 3.4 – PONTO DE FULGOR HFP 362 - HERZOG	46
FIGURA 3.5 – ENXOFRE TOTAL TWIN X - OXFORD.....	47
FIGURA 3.6 – ANALISADOR DE TRAÇOS POR FLUORESCÊNCIA DE UV - ELEMENTAR	47
FIGURA 3.7 – ANALISADOR DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO – THERME SCIENTIFIC	48
FIGURA 3.8 – CROMATÓGRAFOS GASOSOS – SHIMATZU	50
FIGURA 3.9 – ESQUEMA DE COMBUSTÃO INTERNA DO IQT - AET	51
FIGURA 3.10 – EQUIPAMENTO “IGNITION QUALITY TESTER” – IQT	52
FIGURA 4.1 – COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS E OS VALORES DE ICC E DCN.	66
FIGURA 4.2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE MASSA ESPECIFICA E OS VALORES DE ICC E DCN.....	66
FIGURA 4.3 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE T_{10} E OS VALORES DE ICC E DCN.....	67
FIGURA 4.4 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE T_{50} E OS VALORES DE ICC E DCN.....	67
FIGURA 4.5 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE T_{90} E OS VALORES DE ICC E DCN.....	68
FIGURA 4.6 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE PONTO DE FULGOR E OS VALORES DE ICC E DCN.....	68
FIGURA 4.7 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE % DE BIODIESEL (V/V) E OS VALORES DE ICC E DCN.....	69
FIGURA 4.8– COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE % DE BIODIESEL SEM ADITIVO (V/V) E OS VALORES DE ICC E DCN.....	69

FIGURA 4.9 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE % DE BIODIESEL COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ADITIVO (V/V) E OS VALORES DE ICC E DCN.	70
FIGURA 4.10 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE % DE ADITIVO (PPM) E OS VALORES DE ICC E DCN.	71
FIGURA 4.11 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PONTOS EXPERIMENTAIS E O MODELO CRIADO DCN OU ICC E A ASTM	73
FIGURA 4.12 – COMPARAÇÃO ENTRE DCN, ICC E A ASTM.	74
FIGURA 4.13– COMPARAÇÃO ENTRE DCN, ICC E A ASTM	74
FIGURA 4.14 – RESÍDUO DO MODELO COM SUA VARIÂNCIA.....	75
FIGURA 4.15 – COMPARAÇÃO ENTRE MODELO CRIADO COM INSERÇÃO DE BIODIESEL, VALIDAÇÃO E NORMA ASTM D4737.	77
FIGURA 4.16 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN, ICC E ASTM.....	77
FIGURA 4.17 – ERROS ENTRE OS VALORES OBTIDOS PELO MODELO, TESTE E ASTM.	78
FIGURA 4.18 – RESÍDUO DO MODELO PROPOSTO COM SUA VARIÂNCIA.....	79
FIGURA 4.19 – COMPARAÇÃO ENTRE MODELO CRIADO COM INSERÇÃO DE BIODIESEL, VALIDAÇÃO E NORMA ASTM D4737.	80
FIGURA 4.20 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN, ICC E ASTM.....	81
FIGURA 4.21 – ERROS ENTRE OS VALORES OBTIDOS PELO MODELO E ASTM.....	82
FIGURA 4.22– RESÍDUO DO MODELO PROPOSTO COM SUA VARIÂNCIA.....	82
FIGURA 4.23 – COMPARAÇÃO ENTRE MODELO CRIADO COM INSERÇÃO DE BIODIESEL, VALIDAÇÃO E NORMA ASTM D4737.	89
FIGURA 4.24 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN, ICC E ASTM. 70	
FIGURA 4.25 – ERROS ENTRE OS VALORES OBTIDOS PELO MODELO E TESTE (VALIDAÇÃO).	90
FIGURA 4.26 – RESÍDUO DO MODELO PROPOSTO COM SUA VARIÂNCIA.....	91
FIGURA 4.27– COMPARAÇÃO ENTRE MODELO CRIADO COM INSERÇÃO DE BIODIESEL, VALIDAÇÃO E NORMA ASTM D4737.	93
FIGURA 4.28 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN, ICC E ASTM.....	93
FIGURA 4.29 – ERROS ENTRE OS VALORES OBTIDOS PELO MODELO E TESTE (VALIDAÇÃO).	94
FIGURA 4.30 – RESÍDUO DO MODELO PROPOSTO COM SUA VARIÂNCIA.....	95

FIGURA 4.31 – VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ENXOFRE NO DCN.	96
FIGURA 4.32 – COMPARAÇÃO ENTRE MODELO CRIADO, VALIDAÇÃO E NORMA ASTM D4737.	100
FIGURA 4.33 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN E ICC.	101
FIGURA 4.34 – ERROS ENTRE OS VALORES OBTIDOS PELO MODELO, TESTE E ASTM.....	101
FIGURA 4.35 – RESÍDUO DO MODELO PROPOSTO COM SUA VARIÂNCIA PARA AMOSTRAS COMERCIAIS.	102
FIGURA 4.36 – COMPARAÇÃO ENTRE MODELO CRIADO, VALIDAÇÃO E NORMA ASTM D4737.	112
FIGURA 4.37 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN E ICC.	112
FIGURA 4.38 – ERRO DO MODELO PROPOSTO E DO TESTE (VALIDAÇÃO) PARA AMOSTRAS COMERCIAIS.....	113
FIGURA 4.39 – RESÍDUO DO MODELO PROPOSTO COM SUA VARIÂNCIA PARA AMOSTRAS COMERCIAIS.	113

LISTA DE TABELAS

TABELA 2 – TEMPERATURA DE AUTOIGNIÇÃO DO N-HEXANO, CICLOHEXANO E DO BENZENO.	28
TABELA 3.1 – CONTROLE DIÁRIO – IQT-LM	52
TABELA 3.2 – RESULTADO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DO NÚMERO DE CETANO DERIVADO DA AMOSTRA DE BIODIESEL SOJA/SEBO (B100).....	56
TABELA 3.3 – RESULTADO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DO NÚMERO DE CETANO DERIVADO DA AMOSTRA DE BIODIESEL SOJA/SEBO (B100).....	57
TABELA 3.4 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ADITIVO EMDFA 301 CDG BR.....	57
TABELA 3.5 –PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS TESTE	59
TABELA 4.1 – RESULTADOS DAS AMOSTRAS DOPADAS COM BIODIESEL E ADITIVO	64
TABELA 4.2 – RESULTADOS DOS MODELOS NÃO LINEARES EXPONENCIAL E DE POTÊNCIA	85
TABELA 4.3 – RESULTADOS MODELO NÃO LINEAR TIPO EXPONENCIAL E DE POTÊNCIA	105

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

2-EHN	2 etil-hexil-nitrato
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ad	Concentração do aditivo em ppm
Ad _N	Concentração do aditivo em ppm dividido por 100
AET	Advanced Engine Technology Ltda
ANAEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANATEL	Agência Nacional de Telecomunicações
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Coeficiente de regressão
B5	5 % em volume de biodiesel
Bx	x% em volume de biodiesel
BFGS	Método de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
bh, th	Vetor de coeficiente de regressão linear
bi, ci, aij	Incógnitas
CFR	Cooperative Fuel Research
CG	Cromatografia Gasosa
CNP	Conselho Nacional do Petróleo
CVCA	Combustão a volume constante
D	Densidade a 15 °C
DCN	Número de Cetano Derivado
Dk	Direção de busca do ponto ótimo
DFP	Método de Davidon-Fletcher-Powell
F	Função matemática
FID	Detector de ionização de chama
FTIR	Epectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.
HMN	hepta-metil-nonano
IC	Índice de Cetano
ICC	Índice de Cetano Calculado
ID	Ignition Delay ou atraso de ignição
IQT	Ignition Quality Tester
IR	Método de infravermelho.

J	Matriz Hessiana
K -	Unidade de temperatura, Kelvin.
LACAUT ets	Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos
LII	Límpido e Isento de Impurezas
ms	Unidade de medida do tempo, milisegundos
MSTFA	n-Metil n-Trimetilsililtrifluoroacetamida
μm	Unidade de medida de comprimento, micrômetros
NC	Número de Cetano
nm	Unidade de medida de comprimento, nanômetro
P, Q	Pesos
PL	Programação Linear
PLS	Mínimos Quadrados Parciais
PMQC	Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis
PNL	Programação não linear
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
R^2	Coeficiente de Determinação
SwRI	Southwest Research Institute
T	Temperatura
Teste F	Teste de Fisher-Snedecor
U, W	Escores
T10	Temperatura na qual 10 % da amostra destilou (°C)
T50	Temperatura na qual 50 % da amostra destilou (°C)
T85	Temperatura na qual 85 % da amostra destilou (°C)
T90	Temperatura na qual 90 % da amostra destilou (°C)
X	Grupo de variáveis independentes
X1	Ponto inicial
X_i	Ponto ótimo
Y	Grupo de variáveis dependentes

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO	22
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2. REVISÃO DE LITERATURA	24
2.1 O NÚMERO DE CETANO	26
2.2 O ÍNDICE DE CETANO	29
2.3 DIESEL COM BAIXO TEOR DE ENXOFRE	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 AMOSTRAS	42
3.2 EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA	43
3.2.1 Destilação a Pressão Atmosférica (ASTM D 86)	44
3.2.2 Massa Específica a 20 °C (ASTM D4052)	45
3.2.3 Ponto de Fulgor (ASTM D56)	46
3.2.4 Enxofre Total (ASTM D4294)	46
3.2.5 Enxofre Traços (ASTM D5453)	47
3.2.6 Teor de Biodiesel em óleo Diesel (EN 14078)	48
3.2.7 Teor de Éster (EN 14103), Glicerol (NBR 15908) e Metanol (EN 14110)	49
3.2.8 Número de Cetano Derivado - IQT (ASTM D6890)	50
3.3 REAGENTES EMPREGADOS	55
3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO BIODIESEL E ADITIVO DETERGENTE NO NÚMERO DE CETANO DERIVADO	62
4.2 CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS RESULTANTES DOS ENSAIOS PARA VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE BIODIESEL E ADITIVO AO ÓLEO DIESEL	72
4.3 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS ÓLEO DIESEL TIPO B S50 COLETADAS ENTRE OS MESES DE JANEIRO A AGOSTO DE 2012 E A MODELAGEM	96
5. CONCLUSÕES	115
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
ANEXOS:	121

ANEXO I - AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DA REGRESSÃO – CRITÉRIO ESTATÍSTICO.....	121
Teste do Ajustamento Global do Modelo de Regressão	121
Teste de Hipótese	122
CALCULO DE INCERTEZA	125
Incerteza Padronizada Combinada	125
Grandezas Estatisticamente Independentes	126
Grandezas Estatisticamente Dependentes	127
Grandezas Com Dependência Estatística Parcial.....	127
ANEXO II - RESULTADO DAS PREDIÇÕES NÃO LINEARES DAS AMOSTRAS CONFECCIONADAS	128
ANEXO III - RESULTADO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL S50 COLETADAS DE JANEIRO A AGOSTO DE 2012.	132
ANEXO IV - RESULTADO DAS PREDIÇÕES NÃO LINEARES DAS AMOSTRAS S50 COMERCIAIS	138

1. INTRODUÇÃO

O óleo diesel é mundialmente utilizado como combustível para motores, nos quais a ignição não acontece por ação de uma faísca elétrica, mas sim pela autoignição provocada pela temperatura e pressão da mistura ar – combustível.

De modo sucinto, o pistão do motor admite o ar e comprime-o. Na compressão, a distância média entre as moléculas do gás se reduz, diminuindo a energia potencial molecular que naturalmente se converte em energia interna. Desse modo, a temperatura do gás eleva-se. Quanto maior a taxa de compressão, ou relação entre a pressão final e a inicial, maior a elevação de temperatura observada. Nos motores que operam com óleo diesel, o combustível é injetado na câmara de combustão no momento que o pistão completa o movimento de compressão do ar. O combustível, em contato com ar a alta temperatura, vaporiza, aquece-se e, atingindo a energia de ativação, entra em combustão. Decorre, portanto, um intervalo de tempo entre o momento da injeção do combustível e a ignição, e nesse tempo obviamente o pistão continua movendo-se. Esse intervalo de tempo é denominado de “atraso de ignição” e é determinante para a boa operação do motor e para a eficiência energética resultante da combustão (quanto maior o atraso, mais afastado estará o pistão do ponto em que completa o ciclo de compressão). Desse modo, é fácil perceber que a mistura de hidrocarbonetos que compõe o óleo diesel deverá apresentar, como propriedade fundamental para a boa operação do motor, um tempo de atraso de ignição o mais curto possível.

O método atualmente empregado para a medida do tempo de atraso de ignição parte de uma comparação entre o tempo de atraso de um composto orgânico adotado como padrão, o cetano ou n-hexadecano, e o tempo de atraso apresentado pelo óleo diesel. Procura-se, desse modo, entregar ao consumidor um combustível adequado à boa operação dos motores, mesmo partindo-se de petróleos das mais diversas procedências, e que naturalmente apresentam as mais variadas composições.

Em tempos mais recentes, as normas que regem a comercialização de combustíveis tem refletido uma crescente preocupação com o meio ambiente, notadamente nos grandes centros urbanos. Isso tem forçado a redução de

compostos de enxofre presentes no óleo diesel, o que altera o processamento das correntes de nafta empregadas em sua composição. A intensificação do hidrotratamento para a remoção de enxofre da nafta também altera a composição da própria nafta, notadamente no tamanho, estrutura das moléculas e custo de operação industrial. Além disso, no caso do óleo diesel comercializado no Brasil, a adição do biodiesel ao óleo diesel também provoca alterações de composição que fatalmente irão interferir nas propriedades finais da mistura combustível. Em 2012, no território nacional, foram comercializados diferentes tipos de óleo diesel, tendo como principal diferença o teor de enxofre: óleo diesel Tipo B S1800, S500, S50 e óleo diesel Tipo B S10. [ANP 65/2011] Independente da composição, o número de cetano dos óleos diesel comercializados têm seus valores mínimos estipulados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Face às transformações experimentadas pelo óleo comercializado, é vital a compreensão da influência que a adição do biodiesel provoca na qualidade final do combustível, assim como mensurar o real comportamento do óleo diesel comercial quando comparado com as correlações normatizadas para mensurar sua qualidade, geradas antes das transformações pelas quais passou, de modo, a se ter um conjunto de informações atualizadas que sirvam como lastro para os ensaios de laboratório que procuram avaliar a qualidade do óleo comercializado.

Uma das propostas desta pesquisa é comparar e recalcular os coeficientes da correlação levando-se em conta: a inserção de biodiesel e a influência de aditivos detergentes utilizado no óleo diesel.

Outro aspecto a ser estudado neste trabalho é a caracterização do diesel com baixos teores de enxofre, utilizando amostras comercializadas no Paraná.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho será desenvolvido com o objetivo de caracterizar e comparar a equação utilizada para o cálculo do índice de cetano (ASTM D4737 e/ ou NBR 14759) com base nas novas alterações propostas pela ANP em amostras do óleo diesel S50 e S10, com a adição de quantidades conhecidas de biodiesel e aditivo.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinação das propriedades físico-químicas (destilação á pressão atmosférica, Massa específica (a 20°C), Ponto de fulgor, Enxofre total e/ ou traços de enxofre e Teor de biodiesel) das amostras de Diesel;
- ✓ Determinação das propriedades físico-químicas da amostra de biodiesel (Massa específica (a 20°C), traços de enxofre, Ponto de fulgor e Ensaio cromatográficos para determinação do Teor de Ésteres, Metanol, Glicerina livre e total, Mono, Di e Triglicerídeos);
- ✓ Determinação das propriedades físico-químicas das misturas de Diesel/Biodiesel, preparadas e comerciais, conforme legislação vigente;
- ✓ Correlacionar as propriedades físico-químicas com o número de cetano derivado pelo ensaio IQT e
- ✓ Obtenção dos parâmetros para previsão do cálculo utilizado como parâmetro a norma ASTM D4737 de acordo com o estabelecido na Resolução 65/2011 da ANP.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Ao apagar das luzes do século XIX, o petróleo já era prospectado (fracionado) nos Estados Unidos da América do Norte, a princípio unicamente com o objetivo de separar frações que pudessem ser empregadas com segurança na iluminação. A fração então empregada apresentava propriedades como aquele hoje denominado querosene. As frações mais leves obtidas do processamento, e que ficavam na faixa denominada gasolina, eram descartadas devido a sua alta inflamabilidade, o que tornava perigoso seu uso na iluminação. O grande avanço da tecnologia do fracionamento do petróleo somente aconteceu com a utilização de algumas frações como combustível, para os motores de combustão interna.

Assim, se hoje o petróleo é a matéria-prima que está em praticamente todos os produtos que se emprega no dia-a-dia, desde o xampu dos cabelos até a sola dos sapatos, graças ao desenvolvimento vigoroso da petroquímica, o grande impulso inicial está ligado ao desenvolvimento dos motores a explosão, e à necessidade decorrente de grandes volumes de combustível a baixo custo.

A história dos motores á combustão interna iniciou-se com o francês Nicolas Diogo Léonard Sadi Carnot, que desenvolveu em 1824 a teoria fundamental dos motores de combustão interna de dois tempos, enquanto a patente do primeiro motor foi registrada por Samuel Morey nos Estados Unidos, em 1826. No entanto, o primeiro motor comercializado foi criado por Etienne Lenoir em 1833, que empregava como combustível gás oriundo do processamento do carvão mineral. Cinco mil destes motores foram construídos entre 1860 e 1865, com uma potência de até 6 HP. O melhor valor obtido da eficiência foi em torno dos 5%. [MARTINS, 2005]

Após sucessivos desenvolvimentos, Nicolaus Otto, em 1876, lançou o motor de quatro tempos, que reduziu para 1/3 o peso dos motores então em uso, e para 1/16 o curso do pistão. A eficiência aumentou consideravelmente atingindo a impressionante marca de 14%.

O primeiro motor de quatro tempos a queimar gasolina e realmente utilizável foi concebido e projetado em 1885 por Gottlieb Daimler, sócio de Otto e

Langen. Os atuais motores conservam-se basicamente semelhantes a esses. [MARTINS, 2005]

Se, desse modo, pelo lado das frações mais leves que o querosene os negócios com o petróleo encontravam duradoura vertente, outra fração do petróleo que nos idos do século XIX não encontrava aplicação comercial maior era o gasóleo leve. Por ser uma fração mais pesada que o querosene, sua combustão era lenta e incompleta, impedindo seu emprego na iluminação pública. [GARY, 2001]

Essa dificuldade durou pouco. Em 1890 um engenheiro alemão especialista em ciclos térmicos, Rudolf Christian Karl Diesel, procurando aperfeiçoar o motor de combustão à gasolina criou um protótipo que comprimia a mistura ar-combustível a uma pressão de 30 atm para detoná-la. Usando óleo de amendoim como combustível, na compressão a mistura aquecia a um ponto tal que desencadeava a autoignição. A eficiência apresentada atingia valores na faixa de 20%. Como bem descreve Souza [SOUZA, 2008], Diesel somente retomou o desenvolvimento do motor em 1908, por problemas decorrentes de reserva de patente. A substituição dos óleos vegetais por frações adequadas do gasóleo leve foi, por assim se dizer, natural, em função dos volumes de combustível disponíveis. Restava ainda uma barreira técnica: a dificuldade de então era injetar o combustível na câmara de combustão no momento correto, face à alta pressão de operação: a injeção do combustível junto com o ar não facilitava a combustão completa do combustível, em função da alta temperatura de bolha do mesmo. A configuração comercial do motor, que então passou a ser chamado de motor a óleo diesel, somente foi atingida dez anos após a morte de Rudolf Diesel, em 1927, com a introdução da bomba de injeção direta desenvolvida pela Bosch alemã. Sua popularização aconteceu na década de 1940: os motores a gasolina dominavam literalmente o mercado e o desenvolvimento técnico desse combustível atingiu os limites durante o esforço de guerra, pela necessidade de motores de alta potência para aviões. [NELSON, 1958]

2.1 O NÚMERO DE CETANO

O combustível hoje denominado de óleo diesel é um derivado do petróleo, e que pode ser caracterizado, grosso modo, como constituído por basicamente hidrocarbonetos alifáticos contendo de 9 a 28 átomos de carbono. Durante o processo de produção, a fração denominada de diesel é destilada em temperaturas na faixa de 160 °C a 380 °C, uma fração mais pesada que o querosene e assemelham-se aos gasóleos leves [SONG et al., 2000]. A composição química é muito variável, no que diz respeito à distribuição dos hidrocarbonetos classificados nos três tipos: parafinas, naftênicos e aromáticos, como o de resto todas as frações do petróleo o são, e depende da qualidade do petróleo do qual a fração foi separada.

Tanto um motor de ciclo Otto quanto um motor a diesel operam em quatro estágios: injeção, compressão, ignição e expansão, e exaustão. Entretanto, enquanto no motor Otto é injetado uma mistura ar e gasolina na câmara para ser comprimida e nesta mistura são dadas uma faísca que promove a explosão, enquanto que no motor a diesel, o ar é admitido na câmara de combustão, é comprimida, a temperatura do ar dentro do cilindro aumenta substancialmente devido à diminuição do volume. Em seguida é feita a adição de combustível na câmara (sob a mesma pressão) e este ao entrar em contato com o ar aquecido na câmara de combustão explode, sem que haja necessidade de uma faísca. [GARRET,1991].

O combustível empregado em qualquer motor de combustão interna que seja desenvolvido sempre deverá apresentar um conjunto de propriedades que o tornem adequado ao ciclo termodinâmico percorrido pelo motor. O óleo diesel não escapa obviamente a esse critério. Como o motor diesel opera por autoignição, a estabilidade dos componentes da mistura combustível assume importância fundamental no seu funcionamento. Na década de 1930, grande parte dos motores do ciclo diesel eram motores estacionários, de baixa rotação, empregados na geração de eletricidade e no movimento de máquinas. Empregavam frações pesadas do petróleo, de composição e propriedades variadas [TOTTEN et al., 2003]. A norma ASTM D396 era tomada como base nos contratos de comercialização do combustível dos motores, embora esta norma detalhe as qualidades de óleos destinados ao aquecimento industrial e

doméstico. Porém, a progressiva popularização do uso dos motores de ciclo Diesel forçou o desenvolvimento de motores mais leves e com operação a rotações mais elevadas. Estes motores eram mais sensíveis à qualidade do combustível. Pelos meados da década de 1930, com a progressiva popularização dos motores diesel, tornou-se necessário desenvolver um método de caracterização que melhor representasse a qualidade de autoignição do óleo. O resultado foi à norma ASTM D613: Teste Padrão para a Qualidade de Autoignição de Óleo Diesel pelo Método do Cetano. O teste envolve a operação em laboratório de um motor padronizado, denominado motor CFR (Cooperative Fuel Research), com apenas um cilindro e com taxa de compressão variável. No momento em que o pistão completa o ciclo de compressão o combustível é injetado na câmara de combustão. Entra em contato com o ar comprimido e aquecido, troca calor com o meio gás, vaporiza e aquece, atingindo a temperatura de autoignição. Entre a injeção e a detonação decorre, portanto, um espaço de tempo, denominado de atraso de ignição. Nas condições pré-especificadas para o motor, a injeção de igual quantidade de n-hexadecano, ou cetano, apresentará um tempo de atraso que caracteriza um combustível com teor zero de aromáticos. Esse tempo determina o número de cetano igual a 100. Um segundo ponto determina a escala: o tempo de atraso do 2,2,4,4,6,8,8 – heptametilnonano, ou simplesmente HMN, ou ainda isocetano, que pela norma estabelece o número de cetano igual a 15. A injeção da mesma quantidade de α -metilnaftaleno produziria um tempo de retardo que caracteriza o número de cetano igual à zero (combustível composto apenas por aromático). Ambos os compostos foram escolhidos como padrões do teste. Desse modo, quanto menor o tempo de retardo, ou mais próximo do valor obtido pelo padrão cetano, maior será o número de cetano do combustível, na escala entre zero e 100, então determinada pelo tempo de atraso dos dois compostos padrões, e melhor sua qualidade de autoignição, apresentando ainda outros fatores positivos, como a melhora na partida do motor a frio, redução na emissão de hidrocarbonetos e operação de motor mais suave. [HIGGINS et al. 1998]. Para combustíveis comerciais, são comuns número de cetano variando entre 35 e 55. [GHOSH, 2008]

Como descreve Totten [TOTTEN et al., 2003], se a predominância, na composição do óleo, é de hidrocarbonetos parafínicos, a autoignição fica

facilitada pela menor estabilidade química destes compostos face à temperatura, quando comparada aos cíclicos e especialmente aos benzênicos, resultando em uma combustão completa e de boa eficiência na operação do motor. Na proporção em que a presença de compostos benzênicos aumenta na matriz de hidrocarbonetos do combustível, a alta estabilidade química que tais compostos apresentam exigirá temperaturas mais elevadas para a autoignição, tornando a operação do motor instável ou mesmo inviabilizando a mesma. A Tabela 2.1 abaixo compara os valores da temperatura de autoignição para o n-hexano, ciclohexano e benzeno, espelhando esse comportamento.

TABELA 2.1- TEMPERATURA DE AUTOIGNIÇÃO DO N-HEXANO, CICLOHEXANO E DO BENZENO.

COMPOSTO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR (g/mol)	TEMPERATURA de AUTOIGNIÇÃO (°C)
n-hexano	C ₆ H ₁₄	86,18	215
ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84,16	245
benzeno	C ₆ H ₆	78,11	560

FONTE: SIGMA-ALDRICH - FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS (2011).

A escala para o decréscimo do número de cetano segundo o tipo de hidrocarboneto, segundo Totten, é:

cadeia normal saturada > cadeia ramificada > olefina > olefinas ramificadas >
cíclicos > aromáticos

Com o advento da II grande Guerra, os motores a gasolina tiveram amplo predomínio e avanços na padronização do óleo diesel somente ocorreram após seu término. Na década de 1940 ficou evidente que a Norma ASTM D396 já não mais atendia às necessidades dos novos motores então em uso. A norma ASTM D975-48, procurando fechar essa lacuna, passou a normatizar então três grupos de combustíveis: 1D: combustível leve para motores que exigiam alterações rápidas de rotação e potência, 2D para motores de alta e de baixa rotação e 4D: combustível pesado para motores grandes e de baixa rotação. A ASTM D975-48 criou limites para o ponto de fluidez, ponto de fulgor, resíduo de carbono, água e sedimentos, teor de cinzas, viscosidade, temperatura mínima para 90% do volume destilado na curva de destilação, corrosão em fita de cobre e o número

de cetano do combustível. O número de cetano mínimo então especificado foi igual a 40 para os tipos 1D e 2D, e 30 para o 4D.

2.2 O ÍNDICE DE CETANO

Considerando-se que a obtenção de uma resposta no motor CFR, proposto pela norma ASTM D613, demanda um dia de trabalho com um custo final do ensaio muito elevado, além do fato de o laboratório de controle de qualidade dispor do equipamento específico, compreende-se o investimento em pesquisa para o desenvolvimento de métodos alternativos que então se seguiu, procurando correlacionar o número de cetano com propriedades do óleo de mais fácil determinação, ou mesmo propriedades que já eram determinadas rotineiramente [GHOSH, JAFFE, 2006]. O esforço resultou em correlações e métodos que empregam desde a densidade do óleo e as temperaturas obtidas da curva de destilação, até métodos sofisticados empregando cromatografia gasosa [SHIGEAKI et al., 1989], espectroscopia e a ressonância magnética [GULDER et al., 1989].

Em um interessante e extenso trabalho experimental, desenvolvido por Watson e Nelson nos idos de 1933 [WATSON e NELSON, 1933], os autores comprovam a inter-relação entre as temperaturas descritas pela curva de destilação e os tipos de hidrocarbonetos que compunham a amostra, considerando as famílias dos naftênicos, dos cíclicos e dos aromáticos, assim como sua influência na densidade da mistura. Como conclusão, os autores propuseram um índice para a avaliação da predominância ou balanço de uma dada família de hidrocarbonetos na composição do petróleo e suas frações, que ficou conhecido como *fator K de Watson*, ou simplesmente K_W , definido como:

$$K_W = \frac{T_B^{1/3}}{d_{15}} \quad (\text{equação 1})$$

A temperatura T_B é o ponto de ebulição médio volumétrico da fração ou do petróleo, e que segue duas diferentes definições, segundo o ensaio empregado na obtenção da curva de destilação:

- pelo método dos pontos de ebulição verdadeiros: $T_B = \frac{T_{20} + T_{50} + T_{80}}{3}$

$$\text{- pela destilação ASTM: } T_B = \frac{T_{10} + 2T_{50} + T_{90}}{4}$$

Esse índice até hoje é extensivamente empregado nas correlações que descrevem as mais variadas propriedades termodinâmicas do petróleo e suas frações, e o trabalho em si construiu a base científica para a lógica dos desenvolvimentos que se seguiram (como descreveu Totten, no item anterior).

O primeiro índice empregado para medir a qualidade de autoignição do óleo diesel, no entanto, já era empregado pelos fornecedores de combustível pela época do desenvolvimento da ASTM D613. Partia de uma proposta muito simples: quanto maior o teor de aromáticos presentes no óleo pior deveria ser seu Número de Cetano. Foi denominado de Índice Diesel (Diesel Index) e partia de duas propriedades do óleo: sua densidade, medida em °API, e uma medida indireta do teor de compostos aromáticos presentes, denominada de Ponto de Anilina. Os compostos aromáticos apresentarão maior solubilidade em outro composto aromático. Assim, desenvolveu-se um teste de laboratório no qual o óleo é colocado em um frasco de vidro e misturado com uma quantidade padronizada de anilina (fenilamina, C_6H_7N). O frasco é aquecido até a completa solubilização do óleo na anilina. A temperatura é então gradualmente reduzida, até o aparecimento de duas fases. A temperatura na qual a separação de fases ocorre é denominada de Ponto de Anilina (ASTM D611-1941 e ABNT MB 229). O Ponto de Anilina é, portanto, a indicação de uma temperatura, e o Índice Diesel é determinada pela relação:

$$\text{Índice Diesel} = [(\text{Ponto de Anilina}) * (\text{densidade } ^\circ\text{API})] / 100 \quad (\text{equação 2})$$

Apesar de, em sua época, largamente empregado na prática, o Índice Diesel somente foi padronizado em 1953 pela norma IP21 (IP standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products).

Deve-se considerar que o Ponto de Anilina não é apenas sensível ao teor de aromáticos no óleo: compostos aromáticos apresentarão o menor Ponto de Anilina e as parafinas lineares resultarão nos maiores valores. Os compostos cíclicos e olefinas apresentarão valores intermediários. Por sua vez, a densidade dos compostos parafinicos é, em média 100 kg/m^3 , menor que a densidade dos compostos aromáticos, como compara Gulder [GULDER et al., 1986]. No entanto, em uma série homóloga o Ponto de Anilina cresce com a massa

molecular, o que torna sua correlação com o número de cetano não exatamente representativa, porém espelha com razoável fidelidade a influência das várias configurações moleculares na composição final do combustível. Trabalhos desenvolvidos na década de 1980 sedimentam essa aderência, propondo equações para o cálculo do Índice de cetano calculado (denomina-se *Índice de Cetano Calculado* ao número calculado com auxílio de funções empíricas, de modo a diferencia-los dos valores determinados com emprego do motor normatizado pela ASTM D613), considerando apenas o ponto de anilina como variável independente, dentre as quais vale citar aquelas com os melhores resultados:

$$ICC = 45,5 \exp. [0,015 (AP - 70)] - 0,611 \quad (\text{equação 3})$$

AP = ponto de anilina em °C.

A equação 3 foi proposta por Ingham (INGHAM *et al.*, 1986), com coeficiente de correlação $R^2 = 0,896$ e erro médio padrão de $\pm 1,61$. Steere, por sua vez (STEERE, 1984), propõe uma correlação na forma quadrática:

$$ICC = 17,8445 + 0,1934 AP + 0,004 AP^2 \quad (\text{equação 4})$$

AP = ponto de anilina em °C

Apresentando um coeficiente de correlação $R^2 = 0,90$ e erro médio de $\pm 1,61$.

Voltando à época do pós-guerra, o avanço nas pesquisas, e a pressão do meio empresarial pelo desenvolvimento de técnicas menos custosas que a proposta pela ASTM D613, fez com que a versão de 1960 da ASTM D975 apresentasse, em seu apêndice, uma nova proposta de método para a avaliação do número de cetano, empregando a correlação matemática originalmente apresentada por Young, no 3º Congresso Mundial do Petróleo, realizado em 1951 na Holanda [YOUNG, 1951], com o aval da ASTM Diesel Fuel Division, Coordinating Fuel and Equipment Research Committee of the Coordinating Research Council. A correlação proposta foi o resultado de uma extensiva análise da precisão oferecida pelas equações então em desenvolvimento, e gerou a norma ASTM D976, publicada em 1966. A função considerava então duas variáveis independentes para o cálculo do Índice de Cetano Calculado

(ICC): a densidade D do óleo, em g/cm^3 a 15°C , e a temperatura no ensaio de destilação com recuperação de 50% do volume da amostra, ali denominada T_{50} , em $^\circ\text{C}$. Ficou conhecida como ICC de dois parâmetros:

$$ICC = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554T_{50} + 97,803(\log T_{50})^2 \quad (\text{equação 5})$$

A equação 5 somente se aplica a óleo diesel com número de cetano na faixa de valores de 30 a 60, oriundos de frações naturais do petróleo, e o erro na avaliação é de ± 2 . Observa-se na equação 5, a inclusão de uma variável resultante da curva de destilação do óleo, seguindo as conclusões de Watson e Nelson [WATSON e NELSON, 1933].

Retomando ao início da década de 1980 duas importantes frentes de trabalho foram abertas: a primeira proposta pela Divisão de Combustível Diesel da ASTM (ASTM Diesel Fuel Division, Coordinating Fuel and Equipment Research Committee) para testar e consolidar as informações então disponíveis sobre as equações para a previsão do Índice de Cetano Calculado, e a segunda estabelecendo uma força tarefa sob os auspícios do Conselho Geral de Normas do Canadá (Canadian General Standards Board - CGSB), especialmente para o estudo de métodos para a previsão do Índice de Cetano Calculado para combustíveis sintéticos e misturas de sintéticos com frações naturais de petróleo.

A base de dados da primeira foi o estudo de 1.229 amostras de combustíveis, incluindo combustíveis comerciais dos EUA, Canadá, Europa e Japão, combustíveis sintéticos derivados de areias betuminosas, xisto e carvão, e uma diversidade de combustíveis de pesquisa. Dela resultou o trabalho publicado por Ingham e sua equipe (Chevron Research Co.), que propõe três novas equações de previsão para o índice de cetano [INGHAM et al., 1986], uma delas com a vantagem de exigir apenas uma variável independente: o ponto de anilina (a equação 3 já descrita). As outras duas tem como variáveis independentes propriedades físicas vulgarmente medidas nos combustíveis diesel: a densidade, e temperaturas de obtidas da curva destilação com recuperação de 10%, 50% e 90% do volume da amostra, ali denominada T_{10} , T_{50} e T_{90} , em $^\circ\text{C}$. Por mostrarem um desempenho melhor que a equação normatizada pela ASTM D976-80, foram canceladas pela ASTM, resultando na norma ASTM D4737, de 1987.

a) Equação para óleo diesel que preencham as condições especificadas pela ASTM D975 para o tipo 1-D S15, S500 e S5000. Tipo 2-D S5000 e tipo 4-D:

$$ICC = 45,2 + (0,0892T_{10N}) + (0,131+0,901 * (e^{-3,5DN} - 1))T_{50N} + (0,0523 - 0,42 * (e^{-3,5DN} - 1))T_{90N} + [0,00049(T_{10N}^2 - T_{90N}^2)] + (107 * (e^{-3,5DN} - 1)) + 60 * (e^{-3,5DN} - 1)^2$$

(equação 6)

Onde:

$$DN = 0,85$$

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

O Coeficiente de correlação: $R^2 = 0,718$ e erro padrão $\pm 2,74$.

b) Equação para óleo diesel que preencham as condições especificadas pela ASTM D975, para o tipo 2-D S500:

$$ICC = -399,90 D + 0,1113(T_{10}) + 0,1212(T_{50}) + 0,0627(T_{90}) + 309,33 \quad (\text{equação 7})$$

O grupo de trabalho instituído pelo Canadian General Standards Board deu partida em suas atividades logo no início do ano de 1980. Seu objetivo: desenvolver equações para o Índice de Cetano de combustíveis, do tipo óleo diesel, produzidos a partir do petróleo ou convencionais, sintéticos assim como misturas de ambos, partindo de propriedades determinadas nas rotinas dos laboratórios de controle de qualidade das refinarias: densidade do óleo, o ponto de anilina, a viscosidade e temperaturas determinadas ao longo da curva de destilação da amostra. Como resultado desse esforço, em 1984 Steere (Esso Petroleum Canadá) propõe nada menos que nove correlações [STEERE, 1984], empregando como variáveis o ponto de anilina, a viscosidade, a densidade e temperaturas retiradas da curva de destilação da amostra. Quatro delas muito simples, com apenas o índice de anilina como variável independente, dentre as quais a equação 4 (pág. 31) é a que apresenta o melhor desempenho. Em suas análises, empregou amostras de diesel com número de cetano variando entre 28 a 63, portanto em uma faixa mais larga que a coberta pela ASTM D975. Desenvolveu uma extensa análise de como o índice de cetano se correlacionava com as variáveis independentes. Segue abaixo algumas das correlações propostas:

- Variáveis independentes: no ensaio de destilação, temperatura (°C) com 10% (T_{10}), com 50% (T_{50}) e com 90% (T_{90}) do volume inicial extraído; densidade D determinada a 15 °C (kg/l).

$$ICC = 183,229 - 39,678K + 2,437K^2 \quad (\text{equação 8})$$

Onde $K = \frac{T_{10} + T_{50} + T_{90} + 820}{200D^2}$

Observar na definição da variável K a evidente inspiração no fator K_W de Watson, procurando levar para a correlação a influência dos tipos de hidrocarbonetos presentes no óleo. (Coeficiente de correlação $R^2 = 0,743$, erro padrão $\pm 2,64$).

- Variáveis independentes: T_{10} , T_{50} e T_{90} e a densidade D , compondo a variável K , e o ponto de anilina AP (°C):

$$ICC = 88,1302 + 0,2706AP + 0,0033AP^2 - 14,693K + 0,7538K^2 \quad (\text{equação 9})$$

(Coeficiente de correlação $R^2 = 0,907$, erro padrão $\pm 1,58$).

- Variáveis independentes: T_{10} , T_{50} e T_{90} (ver definição acima) e a densidade D , compondo a variável K , o ponto de anilina AP (°C) e a viscosidade V da amostra a 40 °C (mm s^{-1}):

$$ICC = 258,694 + 0,003319AP^2 - 0,15V - 14,918K + 2,481K^2 \quad (\text{equação 10})$$

(Coeficiente de correlação: $R^2 = 0,886$, erro padrão $\pm 1,73$).

Outra equipe do mesmo grupo de pesquisadores canadenses (National Research Council of Canadá - NRCC), inicialmente publicou em 1985 [GULDER *et al.*, 1985] uma interessante análise crítica sobre a influência da configuração molecular dos hidrocarbonetos no índice de cetano. Revisando o trabalho de Watson e Nelson [WATSON e NELSON, 1933], mostra que em uma série homóloga os componentes não apresentam as mesmas características de ignição e enfatiza que não necessariamente uma parafina apresenta classificação de cetano mais elevada, quando comparada com compostos cíclicos e aromáticos: alterações importantes acontecem quando se considera o grau de ramificação nas moléculas associado à massa molecular. Comprovou uma forte inter-relação entre o teor de compostos ramificados presente no óleo e

as temperaturas observadas ao longo dos ensaios de destilação. Partindo dessas observações, mostra que o grande problema apresentado pelas correlações é que o prognóstico para o índice de cetano de um dado combustível pode apresentar erros significativos se este óleo apresentar uma composição muito diferente das amostras empregadas para desenvolver a correlação. Tal fato decorre de que as propriedades físicas que são empregadas como variáveis independentes não descrevem como é adequadamente a composição química do combustível. Em uma segunda publicação [GULDER *et al.*, 1986] propõe uma correlação para o índice de cetano, levando em conta a composição e os arranjos mais adequados entre as variáveis independentes para a representação da composição do combustível, desenvolvidos por Steere e Ingham e colaboradores [STEERE, 1984], [INGHAM *et al.* 1986]:

$$ICC = 77,7628 + 0,1655AP + 0,003867AP^2 - 11,615K + 0,5844K^2 - 0,635V$$

(equação 11)

(Coeficiente de correlação: $R^2 = 0,919$, erro padrão $\pm 1,46$).

A base de dados para este estudo foi constituído por 400 amostras de combustíveis. 70 dessas amostras são oriundas de um programa de intercâmbio com várias laboratórios envolvidos na determinação do número de cetano, 260 amostras são do estudo desenvolvidos pelo Canadian General Standards Board (ver acima [STEERE, 1984]) e o restante dos combustíveis são de várias fontes com propriedades diversificadas.

Em um extenso trabalho de comparação entre o desempenho das equações existentes para a avaliação do índice de cetano, Ladommatos e Goacher [LADOMMATOS, GOACHER, 1994] compararam os valores calculados para o índice de cetano com os medidos para o número de cetano de mais de 500 amostras de combustíveis. A comparação evidencia que um conjunto de equações tem uma alta aderência com os valores medidos para o número de cetano, dentre as quais a que apresenta a melhor correlação é a equação 11 acima [GULDER *et al.*, 1986]. As correlações propostas por Steere [STEERE, 1984] vêm em seguida. Mostra ainda a intensa correlação entre o ponto de anilina e o índice de cetano, promovendo correlações muito simples e com boa aderência aos valores reais. Interessante observar que a equação normatizada pela ASTM D4737 ocupa um modesto 12^o lugar. Com relação a este

desempenho, deve-se considerar com cuidado as observações de Gulder [GULDER *et al.*, 1985], mostrando a forte ingerências do universo de amostras pesquisada e o tipo de óleo a que estas pertencem. A análise dos autores mostra ainda ser muito difícil reduzir o erro padrão abaixo de $\pm 1,5$, por atingir os erros de medida dos equipamentos empregados nos laboratórios de controle.

Uma de suas conclusões é importante para o desenvolvimento futuro: todas as equações são inábeis para prever de modo acurado o índice de cetano de combustíveis atípicos, como a mistura de óleo diesel com óleos e ésteres vegetais, alcoóis, etc.

Dentre as correlações propostas, a mais aceita e comumente usada foi estabelecida pela American Society for Testing Materials (ASTM): calcula o índice de cetano tendo como variáveis independentes a massa específica do óleo e as temperaturas de orvalho T_{10} , T_{50} e T_{90} , obtidas na destilação do óleo combustível para os pontos: 10% do volume inicial destilado, 50% do volume inicial destilado e 90% do volume inicial destilado, respectivamente. A correlação resultante gerou a norma ASTM D4737, que estabelece um novo índice de qualidade para o combustível: o Índice de Cetano (IC), que é o equivalente ao número de cetano, porém calculado a partir da equação 6:

$$ICC = 45,2 + 0,0892T_{10N} + (0,131 + 0,901B)T_{50N} + (0,0523 - 0,42B) * T_{90N} + 0,00049[(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + 107B + 60B^2 \quad (\text{equação 6})$$

Na equação 6, as variáveis independentes são:

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

T_{10} = temperatura de orvalho, na qual 10% do volume da amostra foi recuperada ($^{\circ}\text{C}$).

T_{50} = temperatura de orvalho, na qual 50% do volume da amostra foi recuperada ($^{\circ}\text{C}$).

T_{90} = temperatura de orvalho, na qual 90% do volume da amostra foi recuperada ($^{\circ}\text{C}$).

$$B = \exp. [- 3,5 * (d - 0,85)] - 1$$

d = densidade da amostra a 15°C .

Uma equação (7) é utilizada para óleo diesel contendo teores de enxofre entre 16 e 500 ppm ($\mu\text{g/g}$).

$$ICC = -399,99(D) + 0,1113(T_{10}) + 0,1212(T_{50}) + 0,0627(T_{90}) + 309,33 \quad (\text{equação 7})$$

Onde:

D = densidade a 15 °C, é obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20 °C.

T_{10} = temperatura na qual 10 % da amostra foi recuperada (°C)

T_{50} = temperatura na qual 50 % da amostra foi recuperada (°C)

T_{90} = temperatura na qual 90 % da amostra foi recuperada (°C)

Segundo Rand [RAND, 2003], a função normatizada pela ASTM D4737 não representa com fidelidade os combustíveis atuais, e apresenta um desvio, em termos numéricos, de 2,5 para um combustível com número de cetano igual a 40. [RAND, 2003] esclarece ainda que a função acima não pode ser empregada com segurança para combustíveis contendo aditivos para elevar o número de cetano, hidrocarbonetos puros, combustível sintético, alquilados, ou derivados de destilados do carvão mineral.

É evidente que não apenas funções e correlações com propriedades do óleo foram pesquisadas. Outros equipamentos também foram objeto de estudo, sempre procurando tornar a medida do número de cetano mais simples e menos dispendioso. Dentre os equipamentos desenvolvidos, tem sido referenciado com maior ênfase o Ignition Quality Tester – IQT.

O Analisador de Qualidade de Ignição (IQT) é um equipamento com uma câmara de combustão de volume constante, eletricamente aquecida e com a pressão de operação estabelecida pelo controle da pressão do ar admitido à câmara. O sistema de injeção do combustível, assim como o controle das variáveis temperatura e pressão do ensaio, é controlado com precisão por um computador, que também faz a interpretação dos dados. O resultado do ensaio é a medida do tempo decorrido desde o início da injeção do combustível na câmara de combustão, até o momento em que a combustão inicia. Uma equação característica do equipamento calcula então um número denominado de Número de Cetano Derivado, que de resto é idêntico ao número de cetano determinado no motor padronizado pela norma ASTM D613, salvo as variações decorrentes dos erros experimentais. Apenas leva a denominação de Número de Cetano

Derivado (DCN) por não ter sido determinado no motor normatizado. O tempo para a execução de um ensaio está em torno de 20 minutos, empregando pequenas quantidades de amostras, com volume de 40 ml. Em termos da precisão de medidas, o IQT oferece uma maior reprodutividade de resultados que se comparado com o motor CFR [GOSH e JAFFE, 2006], e a variação do valor medido do IQT, em termos numéricos, ficam em torno de 1 a 2.

Trazendo agora as conclusões de Gulder para a evolução dos combustíveis do tipo óleo diesel no Brasil, verifica-se que nos últimos anos importantes mudanças têm acontecido. O Governo brasileiro lançou em 06 de dezembro de 2004 o marco regulatório que estabeleceu as condições legais para a introdução do biodiesel na Matriz Energética Brasileira de combustíveis líquidos, de acordo com o PNPB (Programa Nacional de produção e Uso de Biodiesel). A Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 estabelece a obrigatoriedade da adição de dois por cento (2%) de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Esse percentual passou a ser de 5% em 2010.

Em atenção às alterações então observadas, Souza, em sua dissertação de mestrado [SOUZA, 2008], estudou o comportamento do diesel nacional, já com a adição de biodiesel, analisando o comportamento de óleos oriundos diretamente do mercado paranaense em um IQT. No trabalho realizado não se contemplou de forma direta a influência da adição do biodiesel, pois o teor adicionado era baixo (2%) e constante, fazendo com que se percebesse apenas um deslocamento uniforme do valor do número de cetano para cima para qualquer amostra produzida a partir de janeiro de 2008.

A presença do biodiesel é significativa para o DCN a partir do B5, com exceção do biodiesel de óleo de soja e o de mamona que, mesmo com 5%, têm impacto reduzido. É possível dizer também que o tipo do biodiesel afeta mais ou menos o número de cetano, sendo que o biodiesel de gordura animal foi o mais significativo. Apesar de claramente influenciar o DCN e o ICC, a concentração de biodiesel na amostra (2%) não vai ser considerada, pois como é fixa, vai ter um impacto constante em todas as amostras.

Propôs equações alternativas ao método ASTM D4737 para correção quando utilizadas para o Diesel brasileiro.

$$ICC = 269,874 + 0,0992T_{10} + 0,0603T_{50} + 0,0383T_{90} - 320,759D_{15} \quad (\text{equação 12})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,942$

Teste F = 225,527

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,78399

Lima fez um comparativo entre os diferentes métodos para determinação da qualidade de ignição do Óleo Diesel [LIMA, 2012], utilizando o IQT (ASTM D6890), o método de espectroscopia de infravermelho (FTIR), a ASTM D4737 e o IROX DIESEL. O IROX DIESEL baseia-se em uma análise por infravermelho, a partir da qual os resultados colecionados são empregados para a determinação da concentração dos vários componentes da mistura, correlacionando-se então com a ASTM D976. Lima concluiu que o método de infravermelho (FTIR) não apresenta diferenças significativas com relação ao IQT este último já é normatizado ASTM D6890 e é rotineiramente utilizado como parâmetro de qualidade pela ANP. O método utilizando a ASTM D4737 apresentaram diferenças significativas comparadas ao IQT, sendo sensíveis a alterações físicas, como já havia concluído Gulder. Já o IROX Diesel possui baixa precisão, servindo meramente como estimativa. [LIMA, 2012].

2.3 DIESEL COM BAIXO TEOR DE ENXOFRE

Um dos principais problemas relacionados à utilização do óleo diesel como combustível é o teor de enxofre (S) nele contido. O diesel é constituído pela mistura de gasóleos, querosene e nafta, entre outros elementos químicos. Por isso, contém hidrocarbonetos, nitrogênio e enxofre.

O enxofre é um elemento químico indesejável para o meio ambiente e também para o motor diesel. Durante a combustão, o trióxido de enxofre, ao se juntar à água, forma o ácido sulfúrico, que corrói partes metálicas do motor, como mancais, guias de válvulas, etc. [CNT, 2012] De uma forma geral, o enxofre nos combustíveis apresenta-se na forma de mercaptanas, como o metil mercaptano (CH_3SH), sulfetos, dissulfetos, polissulfetos, tiofenos ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) e gás sulfídrico (H_2S). O óleo diesel que não sofreu hidrotratamento possui tipicamente 1% (peso) de enxofre e pode causar corrosão em equipamentos, tubulações, smog (fumaça + neblina) após sua queima, desativação de outros catalisadores de processos de refino e controle de emissões, implicando em grande prejuízo

para indústrias. [MACAUD et al., 2000] Se a concentração desse elemento for elevada, as emissões de material particulado também serão elevadas, assim como as emissões de poluentes primários como SO_2 e SO_3 , acarretando grandes prejuízos à saúde humana. Os óxidos de enxofre, produzidos no processo de queima do enxofre, como no caso da combustão dos veículos a diesel, também são irritantes e tóxicos para os seres humanos. Em função do alto teor de enxofre no combustível brasileiro, há grandes gastos do governo com o sistema de saúde pública, sobretudo nos grandes centros em que se verifica a maior concentração de poluição atmosférica.

As crianças, os idosos e os portadores de doenças respiratórias formam a população mais suscetível aos efeitos da poluição.

Nos países desenvolvidos, os teores de enxofre encontrados no diesel possuem níveis muito baixos. No Japão, o teor máximo é de 10 mg/kg de enxofre. Em países da União Europeia (UE), desde 2005, todo o diesel comercializado passou a ter concentração máxima de enxofre de 50 mg/kg. Nos EUA, atualmente, a concentração é da ordem de 15 mg/kg.

No Brasil, nos anos 1980, quando não havia regulamentação, os veículos a diesel utilizavam óleo diesel com 13.000 mg/kg de enxofre. A partir de 1994, passaram a existir dois tipos de óleo diesel comercializados, segundo a região de consumo do combustível e a concentração de enxofre: o diesel metropolitano, fornecido com menor teor de enxofre nas regiões metropolitanas, com grande concentração de pessoas e veículos e maiores problemas de poluição atmosférica; e o diesel interior, utilizado no interior do país, com concentração mais alta de enxofre.

Em 2009, o diesel comercializado no interior passou a ter 1.800 mg/kg (S1800) e o metropolitano, no máximo, 500 mg/kg (S500). Em algumas regiões metropolitanas, existe a oferta do diesel com 50 mg/kg (S50), disponível à população ou, em certos casos, apenas às frotas de ônibus urbanos.

Desde 1 de janeiro de 2012, em função da implementação da fase P7 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), houve aumento do número de cidades que passaram a comercializar o S50, conforme Resolução n. 63, de 7 de dezembro de 2011 e Resolução n. 65 de 9 de dezembro de 2011, da ANP. [ANP 63/11 e ANP 65/11]

A partir de 2013, o óleo diesel S50 foi substituído integralmente pelo S10 e, em 2014, para uso rodoviário, o S500 substituirá o óleo diesel S1800. Desta forma, a partir de 2014, o Brasil usará apenas S10 e S500 para uso rodoviário, conforme cenário 2009 -2020 de produção do diesel pela Petrobras. [CNT, 2012]

Devido às características do petróleo brasileiro, que contém menores teores de compostos sulfurados e teores elevados de compostos nitrogenados e aromáticos, quando comparado a outros tipos de petróleo, como o árabe, a conversão do óleo bruto em frações com baixo teor de contaminantes representa um importante desafio tecnológico nas refinarias do país. Uma das formas desenvolvidas para alcançar este objetivo e que vem sendo constantemente aprimorada é o hidrorrefino. Através do hidrorrefino, frações de petróleo são hidrogenadas em presença de diversos materiais com propriedades catalíticas. Denomina-se hidrotratamento (HDT) a remoção de compostos de nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais e na hidrogenação de insaturados para estabilização destas correntes e atendimento das especificações finais do produto (teor de enxofre, número de cetano, densidade, viscosidade, etc.), sem alterar significativamente a faixa de destilação das correntes. [POLCK, 2010]

Isto permitirá grandes ganhos ambientais, pois, este óleo diesel com menor teor de enxofre reduzirá, em todo país, a emissão de material particulado (fumaça) não só em caminhões e ônibus, mas como também em tratores, máquinas agrícolas, de terraplanagem, locomotivas, motores estacionários etc.

Este trabalho visa apresentar previsões matemáticas compatíveis com a atual especificação do produto comercializado no Paraná, bem como atender a futuras demandas quanto ao aumento na inserção do biodiesel ao óleo Diesel.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento do trabalho seguiu duas vertentes:

- a) Determinação da influência da concentração do biodiesel no Índice de Cetano Calculado (ICC). Para isto, amostras de óleo diesel foram confeccionadas partindo-se de um óleo diesel tipo A, sem qualquer aditivo e com concentração de enxofre na faixa de 10 ppm. A este óleo diesel adicionou-se biodiesel e um aditivo detergente comumente empregado nos óleos comerciais.
- b) Verificação da aplicabilidade da correlação normatizada pela ASTM D4737 ao óleo diesel tipo B (comercial) com baixos teores de enxofre e de biodiesel. Para isto foram empregadas amostras de óleo diesel comerciais.

Descrever-se-ão na sequência os materiais empregados em suas minúcias e os métodos de medidas executados.

3.1 AMOSTRAS

Para consecução dos objetivos discutidos no item *b* acima, como já dito empregou-se amostras de óleo diesel tipo B comercial. O óleo diesel S50 é coletado periodicamente em postos de combustíveis no Estado do Paraná, pelo programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis desenvolvido pelo Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos – LACAUT ets, em convênio com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), e segue um padrão estabelecido pela ANP, para as amostras pertencentes ao Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis – PMQC. O padrão consiste resumidamente na coleta aleatória perfazendo 18% dos postos revendedores ativos do Estado do Paraná, subdivididos em dez (10) regiões, conforme mostra a Figura 3.1. As amostras coletadas são analisadas no LACAUT, seguindo a portaria 65/2011 para o Óleo Diesel e a portaria 14/2012 para o Biodiesel, estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Cada amostra passa por uma série de ensaios que permitem determinar com segurança a qualidade do combustível disponibilizado aos consumidores.

Para o presente trabalho, foram selecionadas amostras coletadas entre os meses de Janeiro á Agosto de 2011, totalizando 183 amostras do óleo diesel S50 comercializado dentro do estado do Paraná.

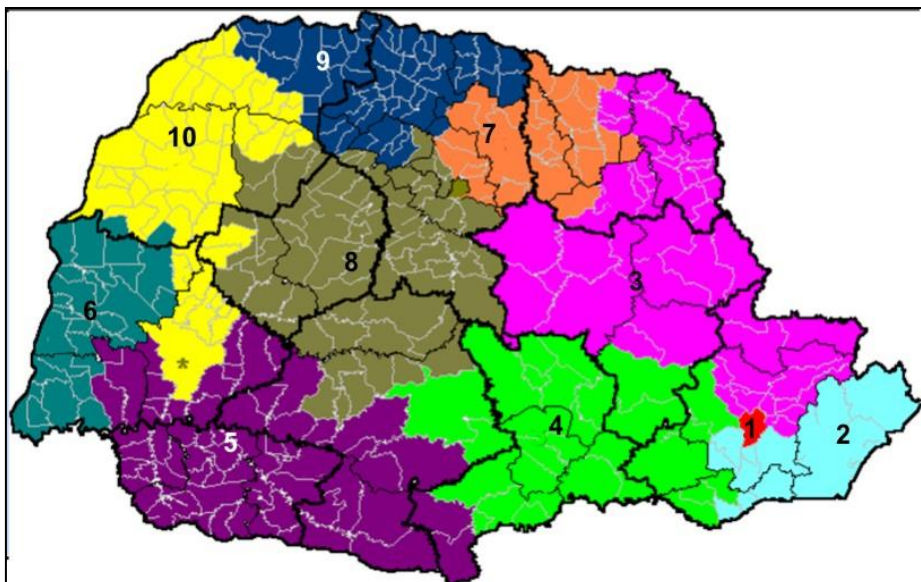


FIGURA 3.1 – MAPA DO ESTADO DO PARANA APRESENTANDO AS DIVISOES POR REGIAO. FONTE: LACAUT ETS / UFPR (2000).

Para a execução dos ensaios descritos no item *a* acima, necessitava-se de óleo diesel tipo A, sem a adição de biodiesel e aditivo. Uma amostra deste óleo, tipo A S50, foi gentilmente cedida pela Refinaria Getúlio Vargas - REPAR.

O biodiesel empregado na confecção das amostras com teor variável foi cedido pela BS BIOS, produzido pela transesterificação de óleo soja e do sebo já misturados, ou seja, na configuração diretamente empregada na adição ao óleo.

3.2 EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA

Os equipamentos utilizados nas análises das amostras são aqueles empregados nas rotinas analíticas do Laboratório LACAUT, e que atendem as normas vigentes estabelecidas para cada ensaio. Nas análises de rotina são determinadas as seguintes propriedades:

- Curva de destilação á pressão atmosférica;
- Massa específica (a 20 °C);

- Ponto de fulgor pelo método do vaso fechado;
- Enxofre total e traços de enxofre;
- Teor de biodiesel.

Além destes ensaios de rotina, o Número de Cetano Derivado de cada amostra foi determinado, com o objetivo específico de coletar dados que compõem a base do presente trabalho. Como serão detalhados à frente, alguns ensaios cromatográficos também foram feitos, para caracterização de algumas propriedades do biodiesel.

3.2.1 Destilação a Pressão Atmosférica (ASTM D 86)

Na obtenção da curva de destilação das amostras, utilizou-se o destilador atmosférico Herzog modelo HDA 627, HDA 628 e OptiDist seguindo a norma ASTM D86. A faixa de temperatura de operação deste equipamento é de 0 a 450 °C, com precisão de $\pm 0,1$ °C. A velocidade média de destilação programável é de 4 a 10 ml/min. Possui um sistema de correção barométrica automática. A calibração deste equipamento é realizada através de amostras padrões rastreáveis conforme descrito na ASTM D86, Figura 3.2, abaixo. A incerteza de medição deste ensaio é realizada para cada uma das faixas de temperaturas executadas:

- T10 - 10% vol., recuperados, com incerteza expandida ($U_{95\%}$) de 5,5 °C;
- T50 - 50% vol., recuperados, com incerteza expandida ($U_{95\%}$) de 2,1 °C;
- T85 - 85% vol., recuperados, com incerteza expandida ($U_{95\%}$) de 2,6 °C;
- T90 - 90% vol., recuperados, com incerteza expandida ($U_{95\%}$) de 4,0 °C,
- T95 - 95% vol., recuperados, com incerteza expandida ($U_{95\%}$) de 5,7 °C.

O LACAUT está acreditado junto ao INMETRO, certificado nº CRL 0419, e segue o estabelecido pela ABNT NBR ISO 17025, calcula as incertezas de medições de todos os ensaios acreditados, as principais definições estão descritas no Anexo I.



FIGURA 3.2 – DESTILADORES AUTOMÁTICOS - OPTIDIST E HERZOG.

FONTE: LACAUT ETS / UFPR (2012)

3.2.2 Massa Específica a 20 °C (ASTM D4052)

A massa específica das amostras foi determinada empregando-se o densímetro digital Anton Paar, modelo: DMA 5000 (Figura 3.3), que segue a norma ASTM D4052. As escalas de medidas oferecem a precisão: para a densidade: $5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$; para a temperatura: 0,01 °C.

A incerteza expandida ($U_{95\%}$), para o óleo Diesel é de $\pm 0,2 \text{ kg/m}^3$ e para o Biodiesel ($U_{95\%}$) de $\pm 0,1 \text{ kg/m}^3$.



FIGURA 3.3 – DENSÍMETRO DIGITAL DE BANCADA DMA 5000 M – ANTON PAAR

FONTE: POLIMATE (2013)

3.2.3 Ponto de Fulgor (ASTM D56)

O ponto de fulgor foi determinado utilizando-se equipamento da marca Herzog, modelo HFP 362, Figura 3.4, que segue a norma ASTM D56. Possui um sistema de ignição a gás, com entrada de água para resfriamento da amostra. Faixa de aquecimento varia de -10 °C a 93 °C. Nele, a amostra é aquecida a uma taxa constante dentro de uma câmara, incidindo sobre ela uma chama a intervalos regulares de 0,5 °C. Anota-se a temperatura na qual ocorre o “flash”.

A incerteza expandida ($U_{95\%}$) para o óleo Diesel neste ensaio é de $\pm 4,3^{\circ}\text{C}$.



FIGURA 3.4 – PONTO DE FULGOR HFP 362 - HERZOG

FONTE: LACAUT ETS / UFPR (2012)

3.2.4 Enxofre Total (ASTM D4294)

O equipamento utilizado para determinação de enxofre total da marca Oxford, modelo Twin-X, como mostra a Figura 3.5. Opera por emissão de raios-X de Fluorescência, segundo a norma ASTM D4294. O ensaio consiste na incidência de raios X em uma amostra do produto, confinada em uma célula própria. Os átomos de enxofre absorvem energia de um comprimento de ondas específico, numa intensidade proporcional à concentração de enxofre presente

no diesel. Este equipamento atende a faixa de concentração do teor de enxofre entre 1800 a 50 ppm. A incerteza expandida ($U_{95\%}$) deste ensaio é de 57 ppm.



FIGURA 3.5 – ENXOFRE TOTAL TWIN X - OXFORD

FONTE: LACAUT ETS / UFPR (2012)

3.2.5 Enxofre Traços (ASTM D5453)

A determinação de traços de enxofre total foi realizada por fluorescência de UV, seguindo a norma ASTM D5453. O equipamento empregado é da marca Elementar, modelo Trace SN Cube, que mede baixas concentrações de enxofre e nitrogênio em hidrocarbonetos, mostrado na Figura 3.6. O equipamento opera com erros menores que 2%, na faixa de concentração de 10 ppm.



FIGURA 3.6 – ANALISADOR DE TRAÇOS POR FLUORESCÊNCIA DE UV - ELEMENTAR

FONTE: LACAUT ETS / UFPR (2013)

Recomenda-se realizar duas curvas analíticas para este ensaio:

- Curva I, que abrange a faixa de concentração entre 0,5 e 10,0 mg de enxofre/g, e
- Curva II, que abrange a faixa de 5,0 a 100,0 mg S/g.

A incerteza expandida ($U_{95\%}$) neste ensaio é $\pm 1,1$ ppm para o Biodiesel (curva I) e de $\pm 2,5$ ppm para o óleo Diesel (Curva II - Óleo Diesel S50 e S10). As principais definições estão descritas no Anexo I.

3.2.6 Teor de Biodiesel em óleo Diesel (EN 14078)

O ensaio de teor de Biodiesel em Diesel é realizado por Espectroscopia de Infravermelho, e segue a norma EN 14078. O modelo do Espectrômetro de Infravermelho, da marca THERMO Scientific, é o Nicolet IR 200 FT-IR, conforme apresentado na figura 3.7. Opera na faixa linear de absorvância de 0,1 a 1,1 nm com resolução mínima de 4 cm^{-1} . Os resultados do teor de biodiesel são gerados através de uma interpolação de dados gerados através de curva analítica na faixa de 3 a 20% v/v, sugeridos pela norma, a serem lidas na absorvância de 1745 cm^{-1} , e que é a região típica da carbonila (C=O) dos ésteres, e na faixa de 1100 a 1300 cm^{-1} , referente à região intermediária da ligação (C-O) dos ésteres metílicos.

A incerteza expandida para o ensaio é igual a ($U_{95\%}$) $\pm 0,2\%$ volume.



FIGURA 3.7 – ANALISADOR DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO – THERMO SCIENTIFIC

FONTE: LACAUT ETS / UFPR (2013)

3.2.7 Teor de Éster (EN 14103), Glicerol (NBR 15908) e Metanol (EN 14110)

A cromatografia gasosa, como se sabe, é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás inerte (He BIP – Air Products), denominado de fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura, provocada pela interação diferenciada entre as substâncias que compõe a amostra e a fase estacionária. Foi utilizado um cromatógrafo Shimatzu, modelo 2010, com amostrador automático AOC 20i, e um cromatógrafo Shimatzu, também modelo 2010, porém equipado com “head space” AOC 5000, conforme apresentado na figura 3.8.

Os ensaios cromatográficos foram realizados especificamente para o biodiesel, com o objetivo de determinar os seguintes parâmetros:

➤ Determinação de Ésteres Metílicos Totais, segundo a norma BS EN 14103, Empregou-se aqui um detector Ionização de Chama (FID), coluna capilar com fase estacionária polietileno glicol, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme. A incerteza expandida ($U_{95\%}$) é de 1,4% massa para este ensaio.

➤ Determinação do Teor de Glicerina Livre, Glicerina Total, Monoglicerídeos, Diglicerídeos, e Triglicerídeos, seguindo a norma ABNT NBR 15908. Empregou-se: injetor on-column, detector de Ionização de Chama (FID), coluna capilar com fase estacionária de composição: 95% dimetil 5% difenil polisiloxano, com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,10 μm de espessura do filme.

- Glicerol – Glicerol Total, com incerteza expandida ($U_{95\%}$) de $\pm 0,02\%$ massa;
- Glicerol – Glicerol Livre, com incerteza expandida ($U_{95\%}$) de $\pm 0,01\%$ massa;
- Glicerol – Monoacilglicerol, com incerteza expandida ($U_{95\%}$) de $\pm 0,06\%$ massa;
- Glicerol – Diacilglicerol, com incerteza expandida ($U_{95\%}$) de $\pm 0,02\%$ massa, e
- Glicerol – Triacilglicerol, com incerteza expandida ($U_{95\%}$) de $\pm 0,02\%$ massa.

➤ Determinação do Metanol em Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos através da norma BS EN 14110, Características do ensaio: injetor on-column, detector Ionização de Chama (FID), coluna capilar com fase estacionária contendo 95% dimetil 5% difenil polisiloxano, com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,10 μm de espessura. A incerteza expandida ($U_{95\%}$) é de 0,01% massa para este ensaio.



FIGURA 3.8 – CROMATÓGRAFOS GASOSOS – SHIMATZU

FONTE: LACAUT ETS / UFPR (2013)

3.2.8 Número de Cetano Derivado - IQT (ASTM D6890)

O analisador de qualidade de ignição, "Ignition Quality Tester" (IQT), é constituído por uma câmara de combustão com volume constante, com temperatura eletricamente controlada. A pressão que juntamente com a temperatura estabelecem o ambiente no qual a detonação ocorrerá, é controlada pela válvula que alimenta o ar sintético, fonte de oxigênio da combustão.

O tempo decorrido entre o momento de injeção da amostra na câmara de combustão e o instante da explosão é mensurado e definido como atraso de ignição (ID). Um sistema computadorizado controla integralmente a operação do equipamento.

Após o acionamento do sistema, uma amostra de combustível com aproximadamente 50 ml é automaticamente carregada na câmara que alimenta o bico injetor. Em um intervalo de 20 minutos, o sistema de controle automático do equipamento executa em sequência 47 medidas. Os resultados dos quinze

explosões iniciais não são considerados: servem unicamente para exaustão de eventuais resquícios de matérias de ensaios anteriores. As trinta e duas medidas posteriores tem seus resultados anotados e estatisticamente trabalhados, gerando um valor médio que será lido como o Número de Cetano Derivado (DCN) daquela amostra. Este conjunto sequencial de medidas visa representar a operação regular de um pistão de motor. A figura 3.9 abaixo esquematiza de forma simplificada o equipamento.

O equipamento apresenta uma incerteza expandida de ($U_{95\%}$) de $\pm 1,3$ para o Óleo Diesel e ($U_{95\%}$) de $\pm 1,6$ para o Biodiesel.

O equipamento é fabricado pela AET (figura 10), tecnologia baseada no aparato de combustão a volume constante (CVCA) do Southwest Research Institute (SwRI) do Canadá. Sendo a única alternativa ao tradicional motor para cetano, tem sua metodologia descrita pelo ASTM D6890.

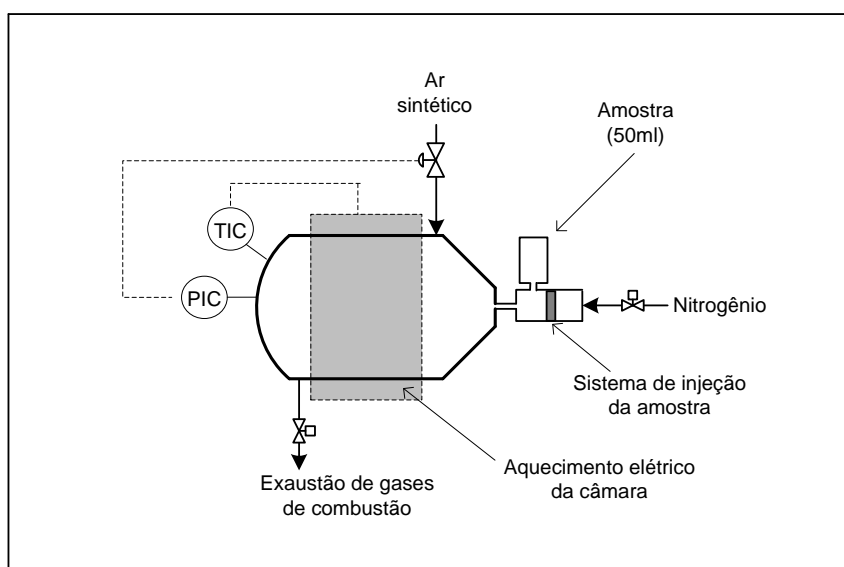


FIGURA 3.9 – ESQUEMA DE COMBUSTÃO INTERNA DO IQT - AET

FONTE: KAMINSKI (2013)



FIGURA 3.10 – EQUIPAMENTO “IGNITION QUALITY TESTER” – IQT

FONTE: LACAUT ETS / UFPR (2012)

A operação do IQT segue uma rotina estabelecida pelo fabricante do equipamento, e que pode ser resumida como segue:

a) Preparação do IQT no início de suas operações:

Liga-se o computador acoplado ao equipamento, e aciona-se a chave geral do painel de força do IQT. Em seguida ativa-se o programa que gerencia a operação do IQT no computador. Efetua-se então a verificação do estado operacional do equipamento, conforme descrito na tabela 3.1 abaixo:

TABELA 3.1 - CONTROLE DIÁRIO – IQT-LM

ÍTEM	DESCRIÇÃO	SITUAÇÃO
1	VERIFICAÇÃO DA PROTEÇÃO DA LINHA DE COMBUSTÍVEL	
	Verificar a capa preta no tubo L que conecta o bico injetor	
2	VERIFICAÇÃO DA TAMPA DE PROTEÇÃO DA BOMBA	
	Verificar os 6 parafusos da tampa do bico injetor	
3	VERIFICAÇÃO DAS LINHAS DE FLUIDO REFRIGERANTE DO SISTEMA DE AQUECIMENTO	
	Circulação, olhar no manômetro atrás do equipamento	
4	VERIFICAÇÃO DO SISTEMA DE SEGURANÇA DA CIRCULAÇÃO DO FLUIDO REFRIGERANTE	
	Olhar se a válvula de segurança não abriu	
5	VERIFICAÇÃO DO SISTEMA DE DRENAGEM DO FLUIDO REFRIGERANTE	
	Verificar se o frasco está com o líquido	
6	VERIFICAÇÃO DA PROTEÇÃO DA CÂMARA	
	Verificar os parafusos da grade que protege a câmara de combustão	

- 7 VERIFICAÇÃO DA PRESSÃO DOS CILINDROS DE AR SINTÉTICO E N₂
Carga suficiente para um dia de operação
- 8 VERIFICAR SE O LÍQUIDO REFRIGERANTE ESTÁ CIRCULANDO
Olhar o manômetro atrás do equipamento
- 9 INICAR O AQUECIMENTO (APROX. 2300 s – 43 min.)
CTRL+W
- 10 VERIFICAR AS CONEXÕES DO SENSOR DE PRESSÃO
Verificar se o fio verde está conectado ao transdutor de pressão
- 11 AJUSTAR AS PRESSÕES
Entrar no tools - pressure tuning – start / stop
- 12 VERIFICAR A INTEGRIDADE DA CÂMARA DE COMBUSTÃO
Entrar no tools - charge pressure -verificar as duas opções com e sem pressão - anotar
- 13 INSPECIONAR O SISTEMA DE EXAUSTÃO.
Verificar se a exaustão está conectada corretamente
- 14 INJETAR N-HEPTANO PARA ESTABILIZAR O SISTEMA
Injetar uma amostra para condicionamento do sistema (heptano)
- 15 INJETAR A AMOSTRA DE CONTROLE E ANOTAR O VALOR.
Injetar uma amostra para controle do IQT
- 16 IDENTIFICAR A AMOSTRA E INJETAR AMOSTRA DE ANÁLISE
Iniciar o ensaio com as amostras.

VALORES DE CONTROLE DIÁRIO

CONTROLES	VALORES PADRÃO	VALORES LIDOS
TEMPO DE AQUECIMENTO	≈ 2300 segundos	
TESTE DE PRESSÃO c/ CARGA	Máx. de 0,50 psi/s	
TESTE DE PRESSÃO SEM CARGA	Máx. de 0,10 psi/s	
VALOR DO N-HEPTANO	3.78 ms ± 0,01 ms	
VALOR DA AMOSTRA DE CONTROLE	-	
TEMPERATURA DA SALA	-	

NOTA: Este procedimento de verificação diária é realizado todos os dias de funcionamento do aparelho no início da execução das análises a serem realizadas pelo equipamento.

FONTE: ICR3 (2007)

Em seguida, Iniciar o aquecimento da camara de combustão, cujo tempo é de aproximadamente 40 minutos.

A sequência de teste é toda automática e é realizada em menos de 20 minutos, incluindo preparação da amostra e carga do sistema. Os valores obtidos e a análise estatística são gerados no final do teste, permitindo ao usuário rapidamente avaliar seus resultados.

Para fins de análise, as condições de teste podem variar para simular a operação real do motor - desde partida a frio até condições de alta velocidade.

Para esta análise as condições de operação são:

- Pressão de nitrogênio: 50 ± 1 psi;
- Pressão de ar sintético: 310 ± 1 psi;
- Pressão de ar comprimido. 175 ± 4,4 psi;
- Temperatura do sensor de pressão: 130 ± 20 °C;
- Temperatura de dentro da câmara de combustão: 575 ± 10 °C;

- Temperatura do bico injetor: 50 ± 2 °C;
- Temperatura do fluido de refrigeração: 40 ± 10 °C;
- Temperaturas do sensor de segurança:
 - No sensor de pressão: 460 °C
 - Na válvula: 70 °C

Quando o atraso de ignição dos padrões sai do especificado pela norma, calibra-se o equipamento. Para isso deve-se alterar a temperatura da câmara de combustão para mais ou para menos dependendo do ajuste que se necessita realizar. Após este procedimento, devem-se realizar três corridas com n-heptano (combustível padrão). Para que o equipamento possa ser considerado em condições de uso, a média dos resultados para o tempo de retardo (ID) não pode ser diferente de $3,78 \pm 0,01$ ms.

b) Preparação da Amostra e Execução do Ensaio

Na preparação, a amostra é inicialmente filtrada empregando-se um meio filtrante MILIPORE e 0,5 µm. A filtração evita eventuais entupimentos no bico injetor.

Uma fração da amostra, em torno de 10 ml, é colocada no reservatório específico para este fim no IQT. Esta fração é pressurizada com Nitrogênio e abrem-se todos os drenos dos dutos de passagem de modo a remover quaisquer traços de amostras anteriormente ensaiadas. Em seguida, o mesmo reservatório recebe aproximadamente 40 ml da amostra a ser ensaiada. O reservatório é então hermeticamente fechado e pressurizado com nitrogênio, para injeção na câmara de combustão.

A amostra é então identificada no computador e dá-se a ordem para o mesmo iniciar a rotina de ensaio. Nessa rotina, a fim de evitar contaminação de uma amostra para outra e atingir a estabilização térmica do sistema, o equipamento realiza 15 pré-injeções sequenciais, seguidas de 32 injeções os resultados são utilizados no cálculo do atraso de ignição médio, e o desvio-padrão do ensaio, calculados na rotina designada pelo software, e que são apresentados no formato Índice de Atraso (ID), "Ignition Delay", em milissegundos ou em DCN. Tempo total do procedimento é de 20 minutos.

3.3 REAGENTES EMPREGADOS

Para realização dos ensaios são necessários reagentes e padrões para sua execução. Segue a relação dos reagentes e padrões utilizados:

Água Bidestilada – Com densidade conhecida de $0,99820 \pm 0,00005 \text{ g/cm}^3$, para a calibração do densímetro digital. Usado como recebido.

Dioléína – com pureza mínima de 99% m/m, 5 mg/mL em piridina AccuStandart, para curva do Teor de diglicerídeos. Usado como recebido.

Etilenoglicol – com pureza mínima de 99% m/m, concentração da solução 1,02 mg/mL em piridina, padrão interno para o Teor de glicerina. Usado como recebido.

Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (FAME) – Com teor de Metanol inferior a 0,001% m/m, para a confecção da curva analítica do teor de metanol.

Glicerina – com pureza mínima de 99,5% m/m, concentração de 500 $\mu\text{g/mL}$ em piridina Supelco, para curva do Teor de glicerina. Usado como recebido.

Metanol – com pureza mínima de 99,5% m/m padrão da curva analítica para o Ensaio de Teor de Metanol em ésteres metílicos. Usado como recebido.

Metilciclohexano – Reagente com grau de pureza de 99%, utilizado para verificar o IQT.

Monooleína – com pureza mínima de 99% m/m, 5000 $\mu\text{g/mL}$ em piridina AccuStandart para curva do Teor de monoglicerídeos. Usado como recebido.

n-decano – Com temperatura conhecida de $T = 50,9 \pm 2,3 \text{ }^\circ\text{C}$, para calibrar o ponto de fulgor. Usado como recebido.

n-Heptano – Reagente com grau de pureza 99,5% Vetec, utilizado para calibrar o IQT. Usado como recebido.

n-Metil n-Trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA) Fluka – com grau derivatizante para o Ensaio de Teor de Glicerina, Mono, Di e Triglicerídeos. Usado como recebido.

Nonadecanoato de metila - com pureza mínima de 99,5% m/m, concentração de 10,0 mg/mL, padrão interno para os Ésteres metílicos. Usado como recebido.

Padrão de Enxofre – Reagentes com concentrações de enxofre conhecidas e variando de 0 a 2000 ppm, para montar a curva de calibração do enxofre total. Usado como recebido.

Tricaprina – com pureza mínima de 99% m/m, concentração de 8000 µg/mL em piridina Sigma Aldrich, para padrão interno para o Teor de Mono, Di e Triglicerídeos. Usado como recebido.

Trioleína – com pureza mínima de 99% m/m, concentração de 5 mg/mL em piridina AccuStandart, para curva do teor de triglicerídeos. Usado como recebido.

Biodiesel – cedido pela BS BIOS Marialva, ao laboratório em quantidade suficiente para o estudo, o Biodiesel é uma mistura de soja e gordura animal. Ele apresenta um DCN com valor significativo para esta propriedade, em torno de 51,5. A amostra de biodiesel B100 soja/sebo doada pela BS BIOS foi analisada conforme os parâmetros físico-químicos estabelecidos pela resolução 14/2012 da ANP, conforme demonstra a tabela 3.2.

TABELA 3.2 – RESULTADO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DO NÚMERO DE CETANO DERIVADO DA AMOSTRA DE BODIESEL SOJA/SEBO (B100).

Ensaio	Método	Resultado	Unidade
Aspecto	visual	LII	-
Cinzas Sulfatadas	ASTM D874	0,001	% massa
Contaminação Total	EN 12662	2,882	mg/kg
Corrosividade ao Cobre, 3 h a 50 °C	ASTM D 130	1 a	-
Enxofre Total	ASTM D 5453	1,56	mg/kg
Estabilidade a Oxidação	EN 14112	7,87	h
Índice de Acidez	NBR 14448	0,380	mg KOH/g
Índice de Iodo	EN 14111	120,44	g/100g
Massa Específica à 20 °C	ASTM D 4052	881,2	kg/m ³
Metanol	EN 14110	0,04	% massa
Ponto Fulgor	ASTM D 93	155,0	°C
Ponto de Entupimento a Frio	ASTM D 6371	-2,00	°C
Resíduo de Carbono (micro)	ASTM D 4530	0,01	% massa
Glicerol Livre	NBR 15908	0,005	% massa
Glicerol Total	NBR 15908	0,202	% massa
Teor de água	ASTM D 6304	246,0	mg/kg
Teor de Éster	EN 14103	96,0	% massa
Viscosidade Cinemática a 40 °C	ASTM D 445	4,1844	mm ² /s
Monoacilglicerol	NBR 15908	0,602	% massa
Diacilglicerol	NBR 15908	0,184	% massa
Triacilglicerol	NBR 15908	0,131	% massa
Sódio	NBR 15556	zero	mg/kg
Potássio	NBR 15556	zero	mg/kg

Cálcio	NBR 15556	0,1	mg/kg
Magnésio	NBR 15556	zero	mg/kg
Número de Cetano Derivado	ASTM D 6890	51,5	-

FONTE: LACAUT (2012).

Óleo Diesel Padrão - A Refinaria Presidente Getúlio Vargas - REPAR, cedeu a amostras de diesel S50 sem adição de aditivo e biodiesel. Estas amostras foram denominadas de óleo diesel referencia e apresenta as seguintes propriedades físico-químicas.

TABELA 3.3 – RESULTADO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DO NÚMERO DE CETANO DERIVADO DA AMOSTRA DE ÓLEO DIESEL

Ensaio	Método	Resultado	Unidade
Aspecto	visual	LII	-
%Biodiesel	EN 14078	0,0	% massa
Cor	visual	verde	
Massa Especifica a 20 °C	ASTM D 4052	840,2	kg/m ³
Ponto Fulgor	ASTM D 93	63,5	-
Enxofre Total	ASTM D 5453	9,8	mg/kg
Destilação	ASTM D86	-	°C
T10		206,9	°C
T50		282,5	°C
T85		329,2	°C
T90		338,9	°C
NÚMERO de Cetano Derivado	ASTM D 6890	54,3	
Índice de Cetano Calculado	ASTM D 4737	51,2	

FONTE: LACAUT (2012).

Aditivo de Óleo Diesel (EMDFA 301) – Cedido pela BR distribuidora, o aditivo consiste em Nafta de petróleo aromática pesado 1,2,4-trimetilbenzeno, xileno, anidrido maleico, 3,6,9-triazaundecano-1,11diamino, ácidos graxos, comercialmente chamada de EMDFA301.

TABELA 3.4 –PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ADITIVO EMDFA 301 CDG BR.

Ensaio	Método	Resultado	Unidade
Aspecto	visual	Conforme	-
Cor	visual	Marrom	
Densidade á 15 °C	NF EN ISO 12185	914,40	kg/m ³
Ponto Fulgor °C	ASTM D93	65	°C
Viscosidade 20 °C	NF EN ISO 3104	16,28	mg/kg
Ponto de congelamento	NF T 60-105	-39	°C

FONTE: ARINOS (2012).

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A verificação da aplicabilidade da correlação normatizada pela ASTM D4737 ao óleo diesel tipo B (comercial), com baixos teores de enxofre e com adição de biodiesel, não necessitou de planejamento experimental, já que foram empregadas amostras recolhidas no trabalho normal de amostragem da qualidade do óleo comercial, realizado pelo LACAUT. Já a determinação da influência da concentração do biodiesel no Índice de Cetano Calculado (ICC) exigiu a produção em laboratório das amostras empregadas, e para este caso um planejamento estatístico foi empregado para delineamento dos experimentos.

A quimiometria consiste, essencialmente, na aplicação de ferramentas estatísticas tanto na análise dos resultados quanto no planejamento dos experimentos, entre eles pode-se citar como exemplos o planejamento fatorial, o planejamento de misturas e otimização pelo método “simplex”. Tais técnicas não substituem o conhecimento que o profissional tem sobre o assunto, mas, se utilizada corretamente, permite que se obtenham mais informações sobre o sistema com um número menor de experimentos. Outra vantagem do planejamento fatorial é que se estudam todas as variáveis ao mesmo tempo. No caso de um estudo univariado corre-se o risco de ter que reestruturar uma ou mais variáveis para analisar seu comportamento após o ajuste de outra variável (PASSONI, 1998).

Para a determinação do efeito da adição do aditivo detergente EMDFA301 e do biodiesel na qualidade de ignição do óleo diesel foi realizado um planejamento experimental, no qual, com o auxílio do software MINITAB® Release 14.1 Statistical Software, se definiu o conjunto de concentrações de Biodiesel e de Aditivo, perfazendo um total de quinze amostras distribuídas nos cinco níveis de concentração preestabelecidas, como segue:

- Para a concentração em volume de biodiesel (Bx), escolheram-se: 0%, 5%, 8%, 15% e 20% v/v, baseados em propostas futuras de aumento na adição do biodiesel no óleo Diesel que podem vir a ser estabelecidas pela ANP.
- Para a concentração de Aditivo (Ad), três níveis foram estabelecidos, 0 ppm, 200 ppm e 400 ppm calculados com base volumétrica de aditivo, estes níveis foram definidos com base em informações que atualmente são

adicionados 0,8 litros de aditivo para 5000 litros de diesel pela BR Distribuidora, cerca de 160 ppm são adicionados de aditivo no óleo diesel tipo B.

Definidos as duas variáveis, seus respectivos níveis e suas repetições (análise realizada em duplicata), as composições foram estabelecidas conforme o tabela 3.5. É importante salientar que cada composição constante da tabela 3.5 gerou duas amostras confeccionadas e analisadas separadamente configurando uma duplicata. As trinta amostras geradas foram submetidas aos ensaios físico-químicos de rotina e ao ensaio de número de cetano derivado.

TABELA 3.5 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS TESTE

AMOSTRA Nº	CONCENTRAÇÃO DE BIODIESEL (% V/V)	CONCENTRAÇÃO DE ADITIVO (PPM)
1	0	0
2	0	0
3	0	200
4	0	200
5	0	400
6	0	400
7	5	0
8	5	0
9	5	200
10	5	200
11	5	400
12	5	400
13	8	0
14	8	0
15	8	200
16	8	200
17	8	400
18	8	400
19	15	0
20	15	0

21	15	200
22	15	200
23	15	400
24	15	400
25	20	0
26	20	0
27	20	200
28	20	200
29	20	400
30	20	400

NOTA: Este planejamento experimental foi realizado em duplicata para diferentes concentrações de Biodiesel e de Aditivo.

FONTE: AUTOR (2012).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O estudo proposto neste trabalho teve como inspiração a verificação da influência do biodiesel e do aditivo normalmente adicionado ao óleo diesel tipo A, na geração dos resultados, como descrito no capítulo anterior subitem a, bem como o comportamento do óleo diesel S50 tipo B subitem b.

O óleo diesel, assim como qualquer outra fração do petróleo, contém uma enorme variedade de compostos, e que em uma mesma fração varia segundo a origem dos petróleos empregados na mistura alimentada ao refino. Assim pode-se ter em uma semana um óleo diesel com uma matriz com predominância de compostos aromáticos e já em outra semana com uma composição apresentando maior porcentagem na banda dos compostos naftenicos. É obvio que a mistura final levada ao mercado deverá apresentar um número de Cetano compatível com a proposta do produto.

Cabe aos laboratórios de controle da qualidade desse produto, servindo-se dos meios analíticos necessários, detectar as disfunções a serem corrigidas. É nesse espaço que vicejam os modelos matemáticos que procuram representar a qualidade do combustível em função dos métodos e medidas praticadas no laboratório. É evidente que o modelo ideal servir-se-ia de uma complexa análise de composição da mistura, e do subsequente levantamento das propriedades termodinâmicas decorrentes, para a previsão da exata característica que o combustível apresentaria ao ser injetado em um motor comercial.

Esse procedimento no atual momento tecnológico ainda é antieconômico. Daí os modelos com os quais os laboratórios operam procuram prever o número de cetano com medidas simples e de poucos parâmetros (índice de cetano calculado ASTM D4737).

A análise que se segue serve-se desse paradigma: procurar-se-á estruturar modelos para a qualidade do combustível tomando como base temperaturas retiradas da curva de destilação e densidade.

Como o óleo diesel no Brasil passa no presente por mudanças impostas por novas normas, que impõe a gradual redução no teor de enxofre do combustível e a adição de biodiesel, este último oriundo da transesterificação de óleos vegetais e animais, neste trabalho adicionou-se às correlações parâmetros

que permitissem a análise da influência destas mudanças nos modelos tradicionais.

4.1 DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO BIODIESEL E ADITIVO DETERGENTE NO NÚMERO DE CETANO DERIVADO

A tabela 4.1 coleciona os resultados dos ensaios realizados partindo-se de uma única amostra de óleo diesel tipo A S50, sem aditivos, cedidas pela PETROBRAS/ REPAR.

A mistura de hidrocarbonetos apresenta, portanto a mesma composição ao longo de todos os ensaios, variando-se unicamente o teor de biodiesel e de aditivo, conforme a tabela 3.2, que descreve a programação estatística que se seguiu no desenvolvimento dos ensaios.

Servindo-se dos valores apresentados na tabela 4.1, a figura 4.1 mostra uma primeira comparação do Número de Cetano Derivado (DCN) com o Índice de Cetano Calculado (ICC). Para obtenção do Índice de Cetano Calculado (ICC) empregou-se o modelo proposto pela ASTM D4737, descrita pela equação 7 (cap. 2, pág. 33).

$$ICC = -399,90D + 0,1113T_{10} + 0,1212 T_{50} + 0,0627T_{90} + 309,33 \quad (7)$$

Percebe-se que o modelo utilizado pela ASTM não é de todo consistente com os valores experimentais obtidos, uma simples inspeção na figura 4.1 mostra que o ICC praticamente não se altera (variação de apenas 1 ponto na escala, entre 50,5 e 51,5), mostrando que a adição do biodiesel e do aditivo tem pouca influência no conjunto de variáveis de que a equação 7 se serve para sua predição, ao menos na faixa de concentração empregada no trabalho. No entanto, é importante salientar que a equação 7 aplica-se a óleo diesel com teores de enxofre compreendidos na faixa de 16 ppm a 500 ppm. Considere-se ainda que os combustíveis testados para sua geração não continham em sua mistura o biodiesel.

Os valores determinados pelo IQT resultam em número de cetano derivado com valores no intervalo que vai de 51,5 a 54,5 para as diferentes concentrações empregadas neste estudo. Mais ainda observa-se que os valores

DCN estruturam tendências que não podem ser simplesmente explicadas por uma dispersão aleatória provocada pelos naturais erros experimentais, presentes em qualquer equipamento ou método.

TABELA 4.1 - RESULTADOS DAS AMOSTRAS DOPADAS COM BIODIESEL E ADITIVO

Identificação	Cor	Asp	PtFulgor °C	Teor (S) ppm	%Biodiesel %v/v	T10% °C	T50% °C	T85% °C	T90% °C	MassEsp Kg/m ³	ICetano	DCN
diesel S50 brco	verde	LII	63,5	9,8	0,0	206,9	282,5	329,2	338,9	840,2	50,5	54,3
diesel S50 brco	verde	LII	63,0	9,8	0,0	208,4	281,8	328,3	337,3	840,3	50,5	53,9
diesel 0% Bx e 200ppm Ad	verde	LII	59,5	9,8	0,0	210,0	282,2	329,2	338,2	840,2	50,8	53,1
diesel 0% Bx e 200ppm Ad 1	verde	LII	59,5	9,8	0,0	210,0	282,2	329,2	338,2	840,2	50,8	53,1
diesel 0% Bx e 400ppm Ad	verde	LII	62,5	9,8	0,0	209,8	282,9	329,3	338,7	840,3	50,8	52,9
diesel 0% Bx e 400ppm Ad 1	verde	LII	62,5	9,8	0,0	209,8	282,9	329,3	338,7	840,3	50,8	53,0
diesel 5% Bx e 0ppm Ad	verde	LII	60,5	9,8	5,0	213,2	287,3	330,4	338,2	842,2	51,0	52,4
diesel 5% Bx e 0ppm Ad 1	verde	LII	60,5	9,8	5,0	213,2	287,3	330,4	338,2	842,2	51,0	52,4
diesel 5% Bx e 200ppm Ad	verde	LII	63,5	9,8	4,9	210,4	287,5	331,0	339,0	842,2	50,7	52,7
diesel 5% Bx e 200ppm Ad 1	verde	LII	63,5	9,8	4,9	210,4	287,5	331,0	339,0	842,2	50,7	52,1
diesel 5% Bx e 400ppm Ad	verde	LII	61,5	9,8	4,9	211,1	287,4	331,6	339,6	842,2	50,8	52,3
diesel 5% Bx e 400ppm Ad 1	verde	LII	61,5	9,8	4,9	211,1	287,4	331,6	339,6	842,2	50,8	52,7
diesel 8% Bx e 0ppm Ad	verde	LII	61,5	9,8	7,7	213,2	290,2	332,2	339,3	843,4	50,9	52,1
diesel 8% Bx e 0ppm Ad 1	verde	LII	61,5	9,8	7,7	213,2	290,2	332,2	339,3	843,4	50,9	52,1
diesel 8% Bx e 200ppm Ad	verde	LII	60,5	9,8	7,7	215,1	291,1	332,7	340,0	843,3	51,3	51,5
diesel 8% Bx e 200ppm Ad 1	verde	LII	60,5	9,8	7,7	215,1	291,1	332,7	340,0	843,3	51,3	51,6
diesel 8% Bx e 400ppm Ad	verde	LII	62,5	9,8	7,8	213,8	290,2	332,2	339,5	843,3	51,0	52,1
diesel 8% Bx e 400ppm Ad 1	verde	LII	62,5	9,8	7,8	213,8	290,2	332,2	339,5	843,3	51,0	52,3
diesel 15% Bx e 0ppm Ad	verde	LII	64,0	9,8	14,2	215	295,4	333,1	347,6	846,0	50,6	51,4
diesel 15% Bx e 0ppm Ad 1	verde	LII	64,0	9,8	14,2	215	295,4	333,1	347,6	846,0	50,6	51,3
diesel 15% Bx e 200ppm Ad	verde	LII	63,5	9,8	14,3	218,9	297,4	334,4	339,9	846,0	51,4	51,5
diesel 15% Bx e 200ppm Ad 1	verde	LII	63,5	9,8	14,3	218,9	297,4	334,4	339,9	846,0	51,4	51,2
diesel 15% Bx e 400ppm Ad	verde	LII	64,0	9,8	14,3	215,5	296,2	333,7	339,2	846,1	50,8	51,7
diesel 15% Bx e 400ppm Ad 1	verde	LII	64,0	9,8	14,3	215,5	296,2	333,7	339,2	846,1	50,8	51,8
diesel 20% Bx e 0ppm Ad	verde	LII	64,5	9,8	19,0	217,5	300,5	335,2	340,1	847,9	50,9	52,2

Identificação	Cor	Asp	PtFulgor °C	Teor (S) ppm	%Biodiesel %v/v	T10% °C	T50% °C	T85% °C	T90% °C	MassEsp Kg/m ³	ICetano	DCN
diesel 20% Bx e 0ppm Ad 1	verde	LII	64,5	9,8	19,0	217,5	300,5	335,2	340,1	847,9	50,9	52,6
diesel 20% Bx e 200ppm Ad	verde	LII	65,0	9,8	19,2	217,5	300,4	334,6	339,4	848,0	50,8	52,9
diesel 20% Bx e 200ppm Ad 1	verde	LII	65,0	9,8	19,2	217,5	300,4	334,6	339,4	848,0	50,8	53,1
diesel 20% Bx e 400ppm Ad	verde	LII	65,5	9,8	19,4	216,7	300,7	335,3	340,3	848,0	50,8	53,8
diesel 20% Bx e 400ppm Ad 1	verde	LII	65,5	9,8	19,4	216,7	300,7	335,3	340,3	848,0	50,8	53,7
diesel 20% BX e 0ppm Ad	verde	LII	65,5	9,8	19,0	219,1	301,0	335,5	340,6	848,3	51,0	52,2
diesel 25% BX e 0ppm Ad	verde	LII	67,5	9,8	23,7	221,8	304,6	335,6	339,7	850,2	50,9	51,8

NOTA: Asp – Aspecto, PtFulgor – Ponto de Fulgor, Teor (S) – Teor de Enxofre, T10%, T50%, T85% e T90% – Temperaturas de Destilação a: 10, 50, 85 e 90% volume de amostra recuperada, MassEsp – Massa específica a 20 °C, ICetano – Índice de Cetano Calculado e DCN – Número de Cetano Derivado.

FONTE: AUTOR (2013).

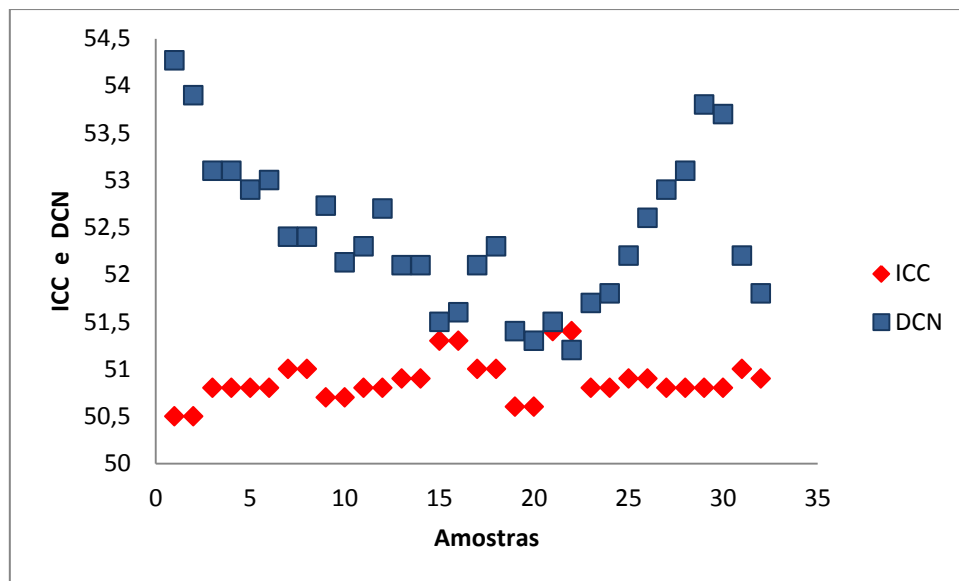


FIGURA 4.1 – COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS E OS VALORES DE ICC E DCN.

FONTE: O AUTOR (2013)

Procurando estabelecer se alguma das variáveis independentes ocasiona as tendências observadas na figura 4.1, um conjunto de figuras explicitando as variáveis empregadas na presente análise foi desenvolvido. A primeira delas mostra o comportamento do DCN e do ICC em função da Massa Específica, T_{10} , T_{50} e T_{90} (figura 4.2 a 4.5, respectivamente).

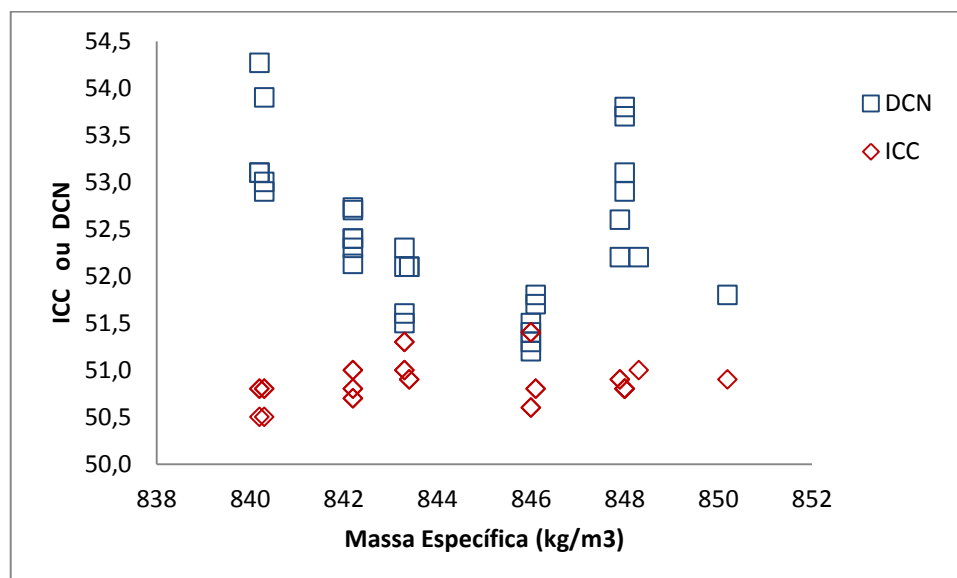


FIGURA 4.2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE MASSA ESPECIFICA E OS VALORES DE ICC E DCN.

FONTE: O AUTOR (2013)

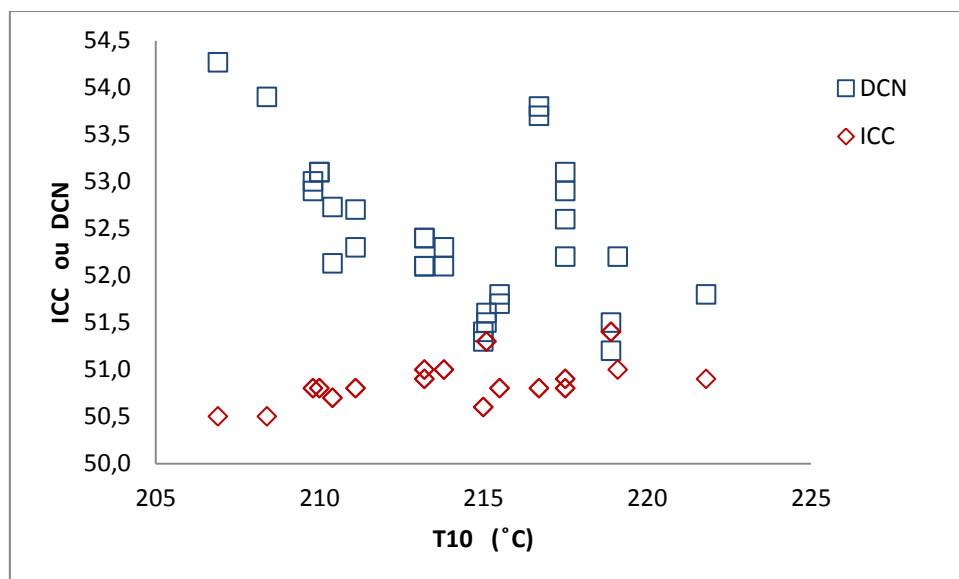


FIGURA 4.3 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE T_{10} E OS VALORES DE ICC E DCN.

FONTE: O AUTOR (2013)

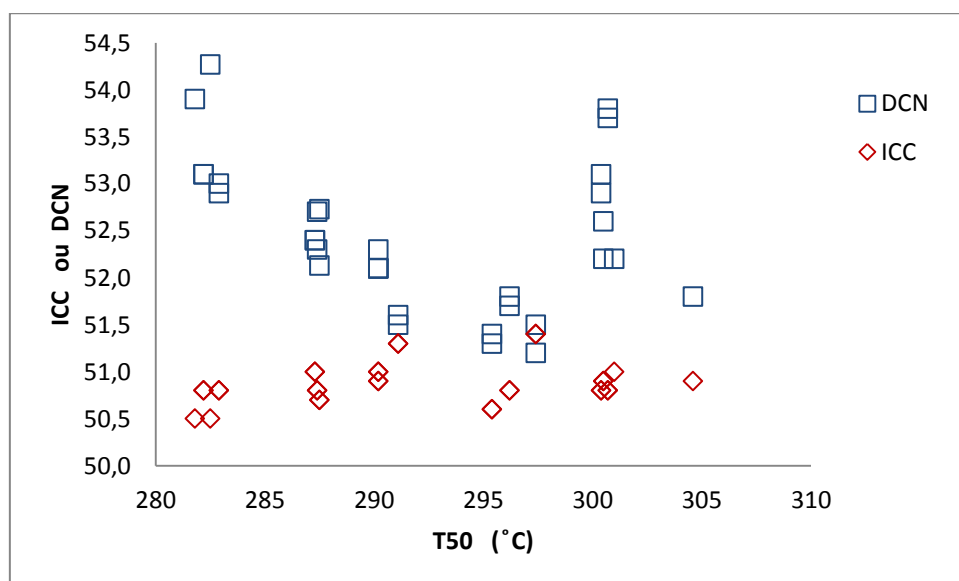


FIGURA 4.4 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE T_{50} E OS VALORES DE ICC E DCN.

FONTE: O AUTOR (2013)

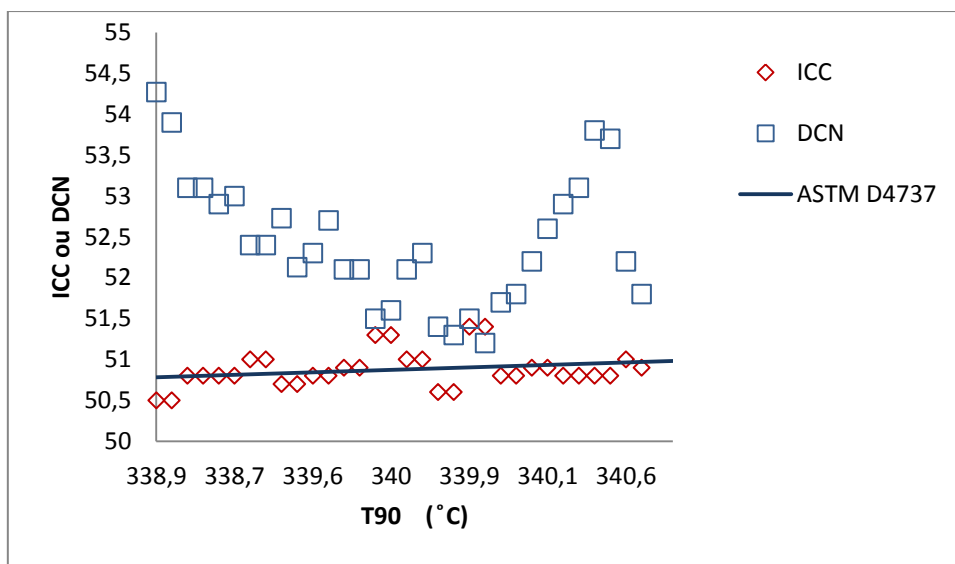


FIGURA 4.5 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE T₉₀ E OS VALORES DE ICC E DCN.

FONTE: O AUTOR (2013)

As Figuras 4.2 a 4.5 mostram claramente que as tendências observadas na Figura 4.1 permanecem.

Atribui-se a variável ponto de fulgor o parâmetro que representa a influência da adição dos ésteres de ácido graxo adicionados ao combustível na forma de biodiesel. O biodiesel são compostos que apresentam temperaturas de ebulição na faixa de 270 a 300 °C [BARROS, 2009], o que faz com que o ponto de fulgor da mistura diesel/biodiesel tenha seu valor aumentado com sua adição, Figura 4.6.

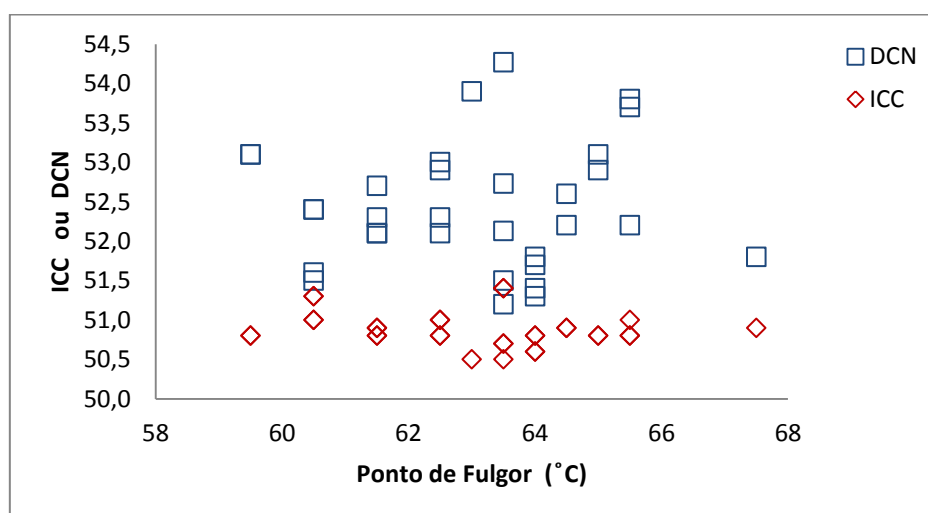


FIGURA 4.6 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE PONTO DE FULGOR E OS VALORES DE ICC E DCN.

FONTE: O AUTOR (2013)

A figura 4.7 torna explícita a concentração de biodiesel em cada amostra. Observa-se que as tendências verificadas se mantêm com variações no valor de DCN de 1 a 2 pontos para uma mesma concentração de biodiesel. Essa dispersão tanto poderia ser atribuída aos erros experimentais como à inserção do Aditivo.

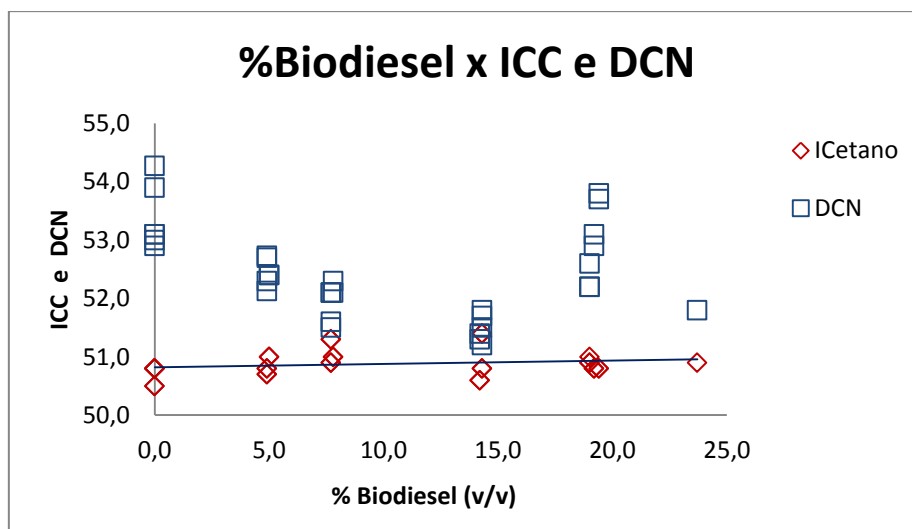


FIGURA 4.7 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE % DE BIODIESEL (V/V) E OS VALORES DE ICC E DCN.

FONTE: O AUTOR (2013)

Para que se possam observar com maior clareza os possíveis efeitos da adição do aditivo, a figura 4.8 coleciona apenas os valores do DCN para amostras que não o contenham.

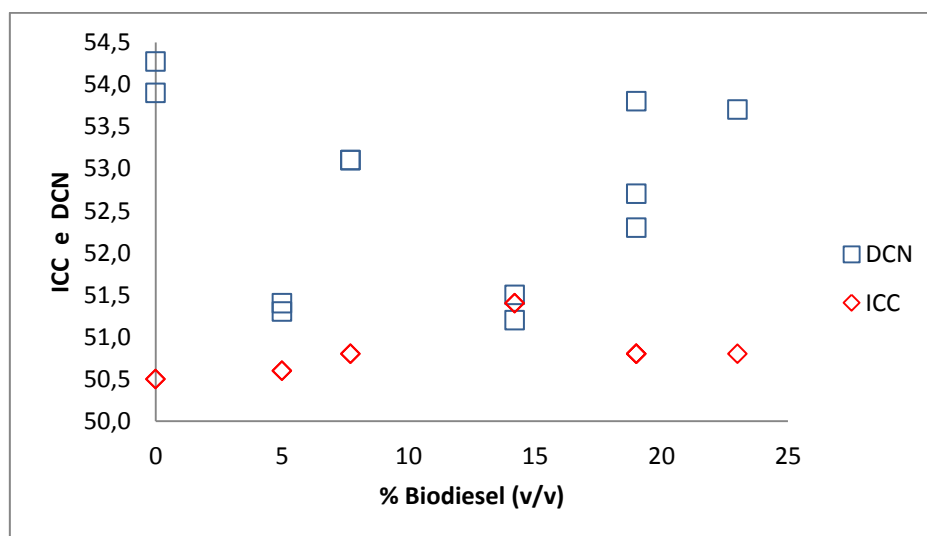


FIGURA 4.8– COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE % DE BIODIESEL SEM ADITIVO (V/V) E OS VALORES DE ICC E DCN.

FONTE: O AUTOR (2013)

Nas amostras que não foram colocados os aditivos observa-se a substituição de possíveis tendências por uma natural dispersão, o que se confirma pela análise da figura 4.9, onde todos os ensaios estão detalhados, indicando uma dispersão típica de variações experimentais. Praticamente todos os ensaios apresentam valores acima daqueles previstos pelo modelo da norma ASTM D4737, mas a probabilidade maior para a elevação observada é que resulte do hidrotratamento pelo qual o combustível passou acompanhado de certo nível do hidro craqueamento, que altera a composição natural do óleo diesel. Além disso, deve-se considerar que o modelo da norma aplica-se somente a óleo diesel com teor de enxofre acima de 16 ppm, e o óleo empregado nos ensaios tem, como já dito, um teor de enxofre de 10 ppm.

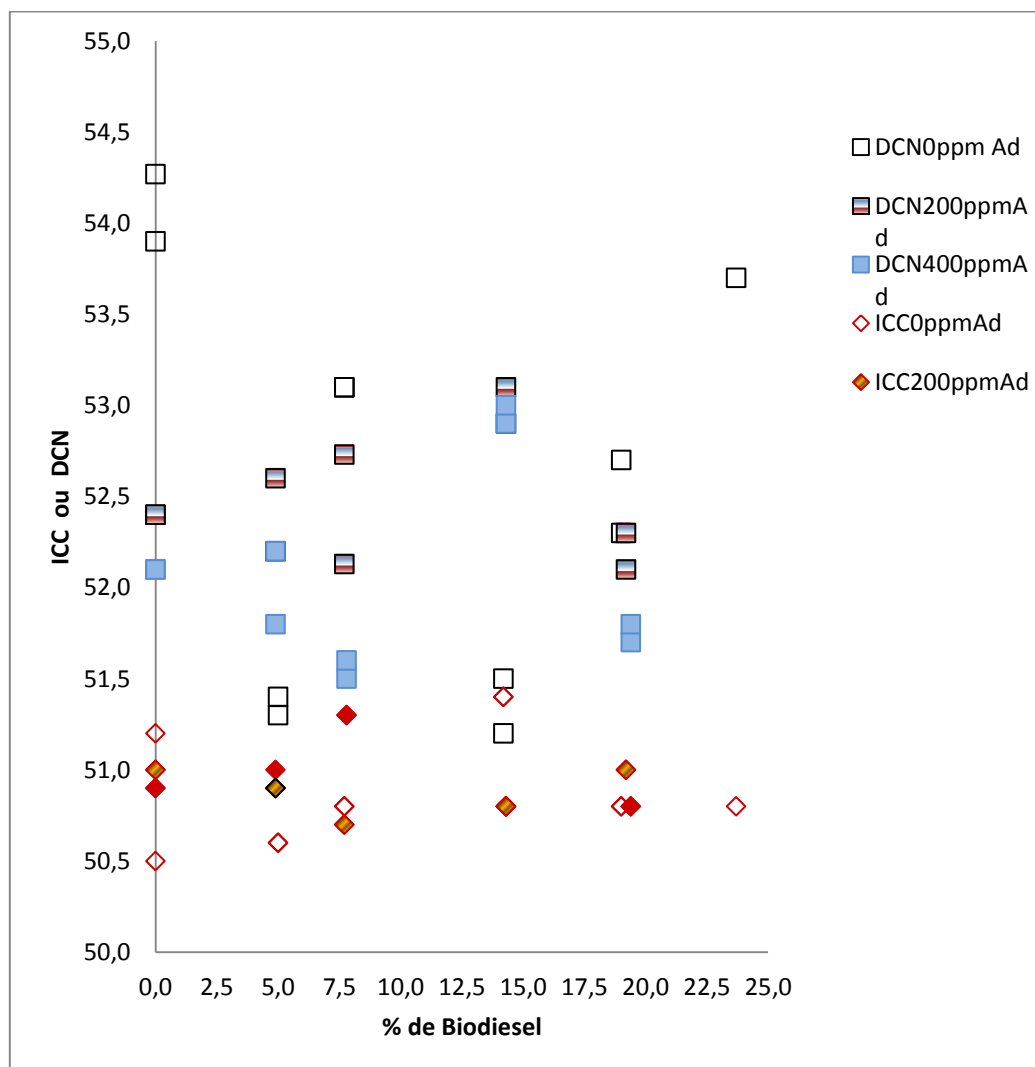


FIGURA 4.9 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE % DE BIODIESEL COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ADITIVO (V/V) E OS VALORES DE ICC E DCN.

FONTE: O AUTOR (2013)

Apenas como comprovação das conclusões acima, colecionou-se na Figura 4.10, os resultados do ICC e DCN das amostras analisadas, frente à adição do Aditivo detergente.

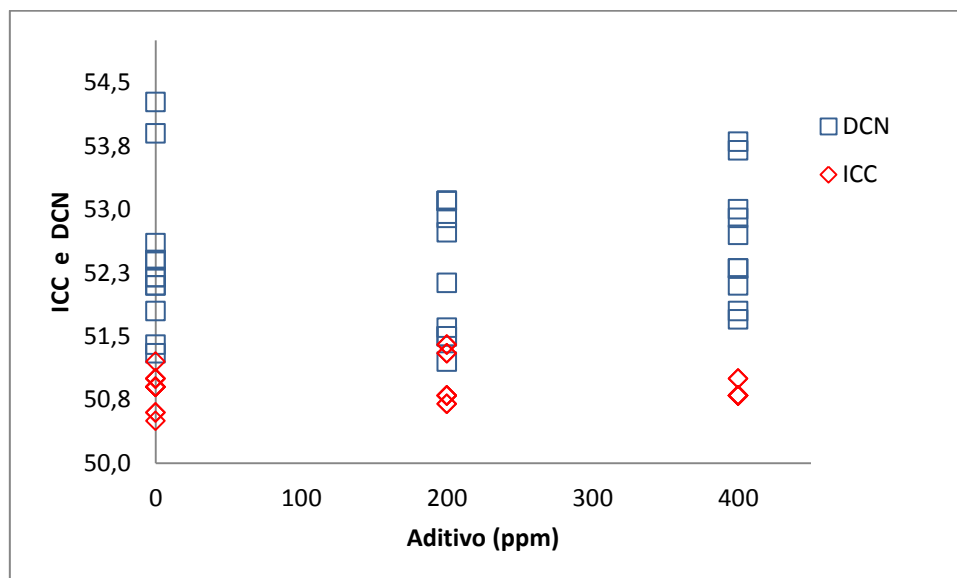


FIGURA 4.10 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE % DE ADITIVO (PPM) E OS VALORES DE ICC E DCN.

FONTE: O AUTOR (2013)

Verifica-se que as amostras apresentam uma variação relativamente pequena (no intervalo de 50,5 a 51,5) quando se compara o aditivo com o Índice de Cetano Derivado (ICC) em cerca de 1 unidade de ICC. Já a avaliação do Aditivo frente ao Número de Cetano Derivado (DCN) verifica-se uma maior dispersão nos resultados a variação é em torno de 3 unidades de DCN (variando no intervalo de 51,5 a 54,5). Essa mesma variação de 3 unidades é observada no comparativo das amostras sem o aditivo da figura 4.8.

A influência do aditivo detergente é insignificante, pois está na faixa do erro experimental do ensaio ($U_{95\%} \pm 1,3$ unidades de DCN para o óleo diesel), além disso, a detecção dos teores de aditivo é inviável, pois requer ensaios mais complexos e de alto custo operacional.

4.2 CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS RESULTANTES DOS ENSAIOS PARA VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE BIODIESEL E ADITIVO AO ÓLEO DIESEL.

A equação da ASTM D4737 (equação 7) é utilizada para óleo diesel contendo teores de enxofre na faixa compreendida entre 16 e 500 ppm ($\mu\text{g/g}$) e foi desenvolvida com auxílio de modelos matemáticos para prever o Índice de Cetano Calculado, através de parâmetros de baixa complexidade e custo, como detalhado anteriormente. Hoje a equação em uso é definida como se segue:

$$ICC = -399,90D + 0,1113T_{10} + 0,1212 T_{50} + 0,0627T_{90} + 309,33 \quad (\text{equação 7})$$

Aos quais:

D = densidade a 15 °C é obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20 °C.

T10 = temperatura na qual 10% da amostra foi recuperada (°C)

T50 = temperatura na qual 50% da amostra foi recuperada (°C)

T90 = temperatura na qual 90% da amostra foi recuperada (°C)

A partir deste modelo normatizado, modelos matemáticos foram desenvolvidos para efeitos exclusivamente comparativos, a fim de se observar o comportamento frente às novas especificações do combustível [SOUZA, 2008]. Os modelos desenvolvidos foram norteados inicialmente pelos mesmos parâmetros usados pela norma, ou seja, densidade e temperaturas de destilados (T_{10} , T_{50} e T_{90}), e obteve-se deste modo a seguinte equação:

$$ICC = +838,423D - 0,331T_{10} - 0,219T_{50} - 0,185T_{90} - 457,775 \quad (\text{equação 13})$$

A equação apresentada foi desenvolvida utilizando o método dos mínimos quadrados. Uma correlação linear foi criada a partir dos pontos experimentais disponíveis na Tabela 4.1. Dos resultados disponíveis na tabela 4.1, 80% deles foram empregados no desenvolvimento da correlação e 20% foram aleatoriamente separadas para teste do modelo (aplicação dos dados no modelo desenvolvido). Os parâmetros estatísticos resultantes da equação 13 são:

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,6814$

Teste F = 10,1604

Parâmetro p do teste F = 0,00014

Estimativa da variância do erro = 0,2481

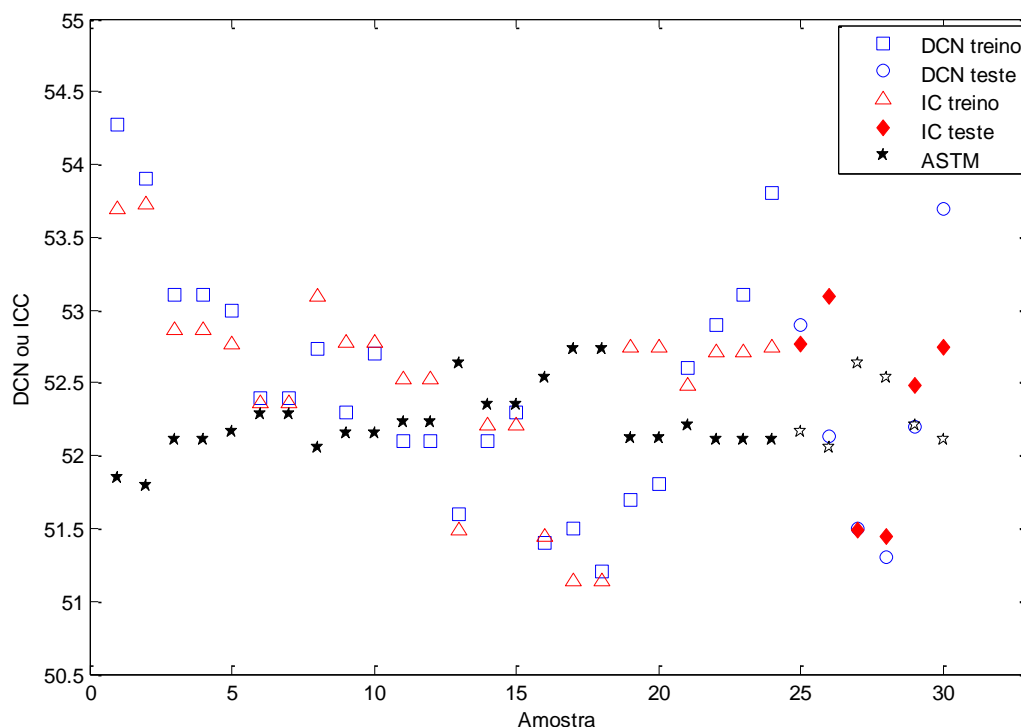


FIGURA 4.11 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PONTOS EXPERIMENTAIS E O MODELO CRIADO DCN OU ICC E A ASTM

FONTE: O AUTOR (2013)

Estes parâmetros estatísticos demonstram que o modelo matemático criado prediz em 68% para os resultados de DCN. O teste F (definido no Anexo I) para um nível de significância de 95% indica que os parâmetros satisfazem o modelo.

(F modelo > F teórico),

O $F_{\text{TEÓRICO}}$ é tabelado $F(5,25)$: 2,60, portanto, $F_{10,160} > F_{2,60}$

Os valores de “p” obtidos para o modelo foram inferiores ao nível de significância ($p < 0,05$), o que permitiu a rejeição da hipótese de igualdade.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 4,70$ unidades para o ICC. A incerteza expandida para um intervalo de confiança de 95% é de $\pm 9,40$ (Principais definições constam no Anexo I).

A figura 4.12 mostra graficamente a regressão do modelo proposto (treino), da validação do modelo (teste) e o da ASTM D4737.

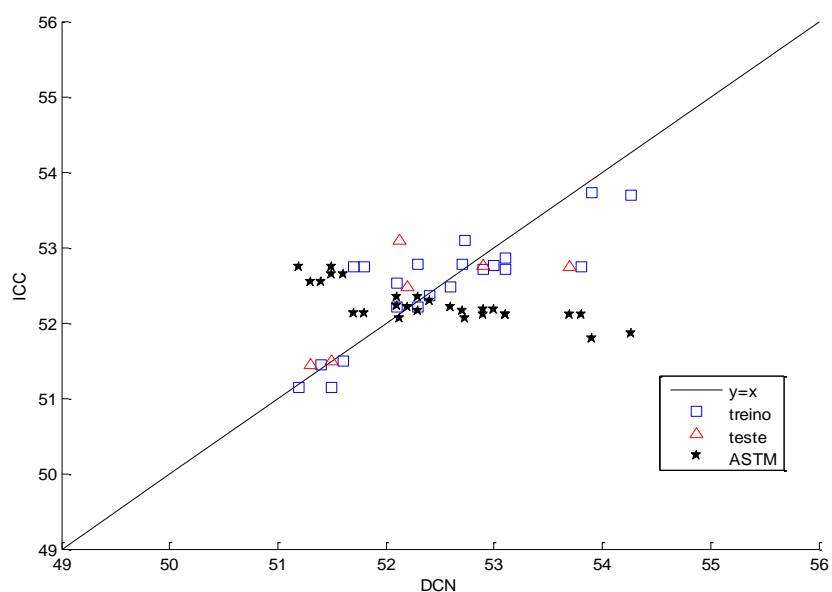


FIGURA 4.12 – COMPARAÇÃO ENTRE DCN, ICC E A ASTM.

FONTE: O AUTOR (2013)

Os erros do modelo proposto (treino), da validação (teste) e da ASTM D4737 são evidenciados na figura a seguir (figura 4.13).

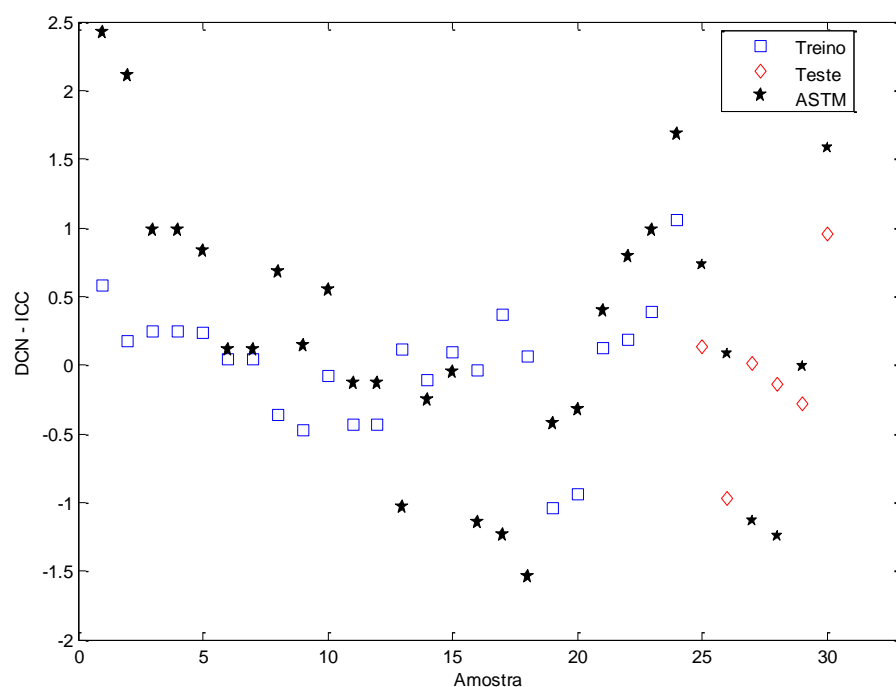


FIGURA 4.13– COMPARAÇÃO ENTRE DCN, ICC E A ASTM

FONTE: O AUTOR (2013)

Nota-se claramente que os erros da norma ASTM tem a maior variação (-1,5 a +2,5 unidades) enquanto que o modelo proposto, bem como sua validação a variação é de (-1,0 a +1,0).

O modelo matemático também calcula os erros do modelo e erro da norma, como descrito na sequência:

Erro médio por ponto no ajuste do Modelo Linear 0,326

Erro quadrado médio por ponto no ajuste do Modelo Linear 0,196

Erro médio por ponto no teste do Modelo Linear 0,414

Erro quadrado médio por ponto no teste do Modelo Linear 0,326

Erro médio por ponto do Modelo ASTM D4737 Linear 0,794

Erro quadrado médio por ponto do Modelo ASTM D4737 Linear 1,010

A figura 4.14 mostra o resíduo do modelo proposto com sua variância.

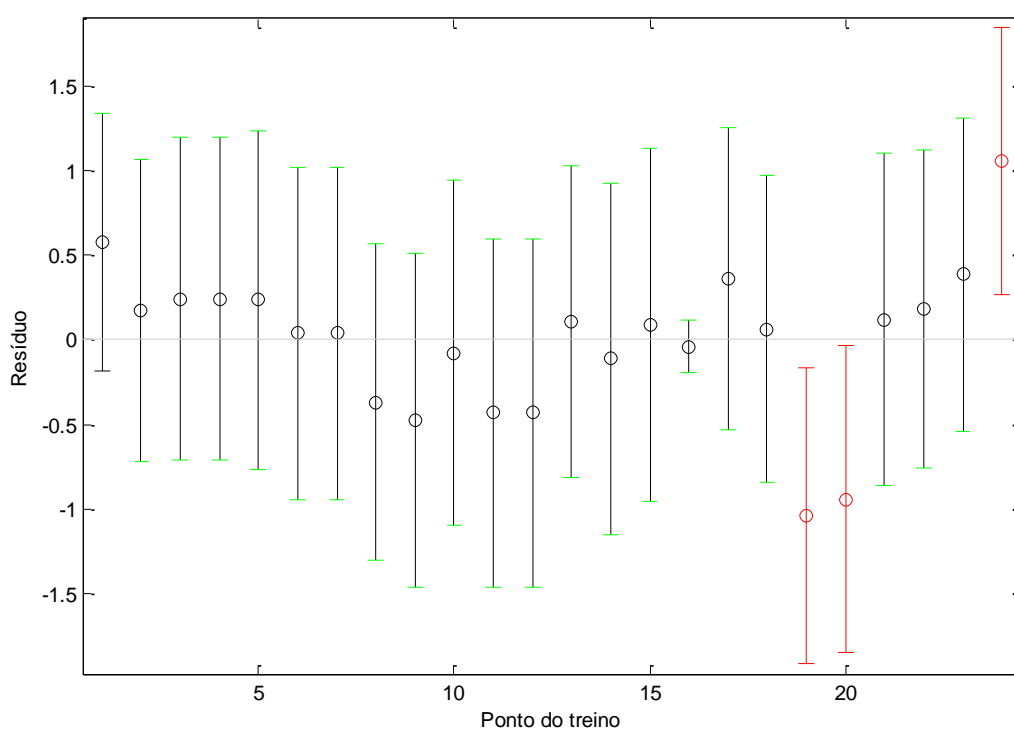


FIGURA 4.14 – RESÍDUO DO MODELO COM SUA VARIÂNCIA.

FONTE: O AUTOR (2013)

Foram criados alguns modelos com o óleo diesel, sendo o primeiro deles, uma equação linear ao qual insere uma variável de porcentagem de Biodiesel, a fim de contemplá-la o na mistura com óleo diesel. Baseando-se nos dados

gerados das misturas adicionadas com biodiesel e aditivo gerou-se a equação 14, que se apresenta á seguir:

$$ICC = - 4308,983 (D_{15}) - 0,343 (T_{10}) - 0,3698 (T_{50}) - 0,190 (T_{90}) + 2,234 (Bx) + 3914,196 \quad (\text{equação 14})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,795119$

Teste F = 13,9711

Parâmetro p do teste F = 1,15599e-005

Estimativa da variância do erro = 0,168406

Onde, Bx = concentração de biodiesel em % v/v.

Ao se comparar o coeficiente de correlação das equações 13 e 14 percebe-se que o coeficiente que incluiu o biodiesel aumentou, passando de $R^2 = 0,68$ (equação 13) para 0,79, referente à equação 14. Os parâmetros utilizados satisfazem o modelo onde o $F_{(6,24)}$ teórico é de 2,50, portanto, $F_{13,97} > F_{2,50}$.

Os valores de “p” obtidos para o modelo foram inferiores ao nível de significância ($p < 0,05$), o que permitiu a rejeição da hipótese de igualdade.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 4,89$ unidades para o ICC para o modelo inserindo o biodiesel. A incerteza expandida é de ($U_{95\%}$) é de $\pm 9,78$ (Principais definições constam no Anexo I).

A figura 4.15 mostra a previsão do modelo criado (treino), a comparação com a resposta de índice de cetano (IC) e os valores obtidos pela equação da norma ASTM D4737.

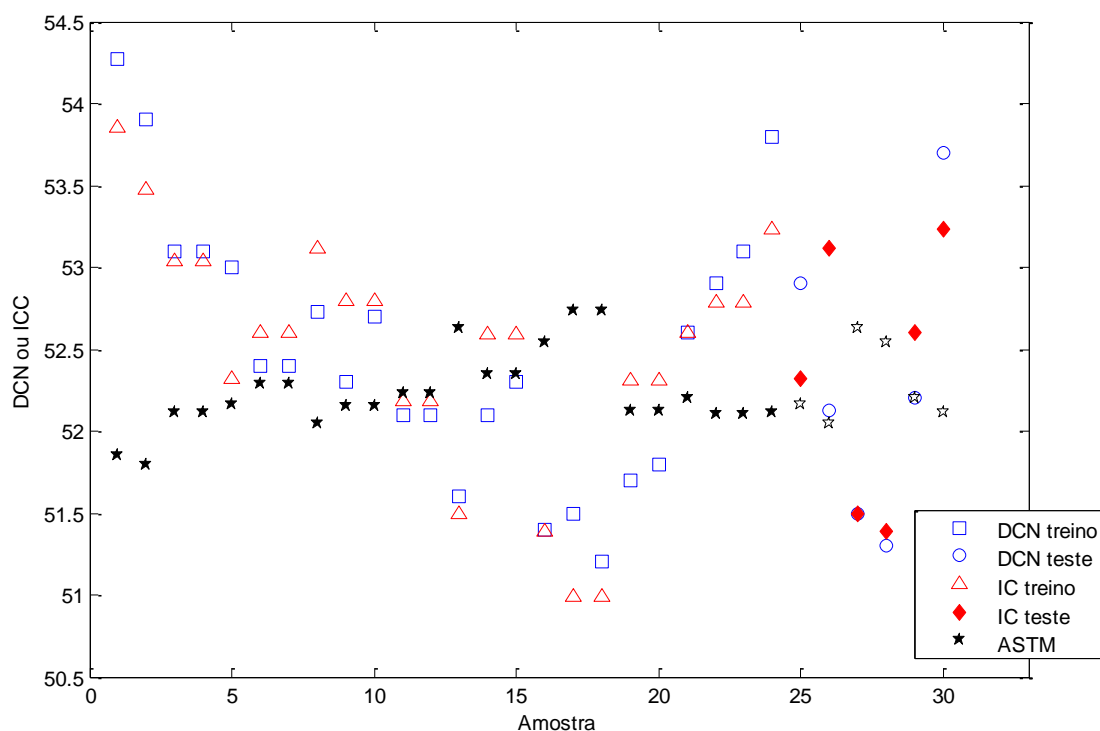


FIGURA 4.15 – COMPARAÇÃO ENTRE MODELO CRIADO COM INSERÇÃO DE BIODIESEL, VALIDAÇÃO E NORMA ASTM D4737.

FONTE: O AUTOR (2013)

A figura 4.16 demonstra os valores de Índice de cetano calculado (ICC) gerado pelo modelo (treino, teste (validação) e ASTM) versus a medida de número de cetano (DCN) com o biodiesel.

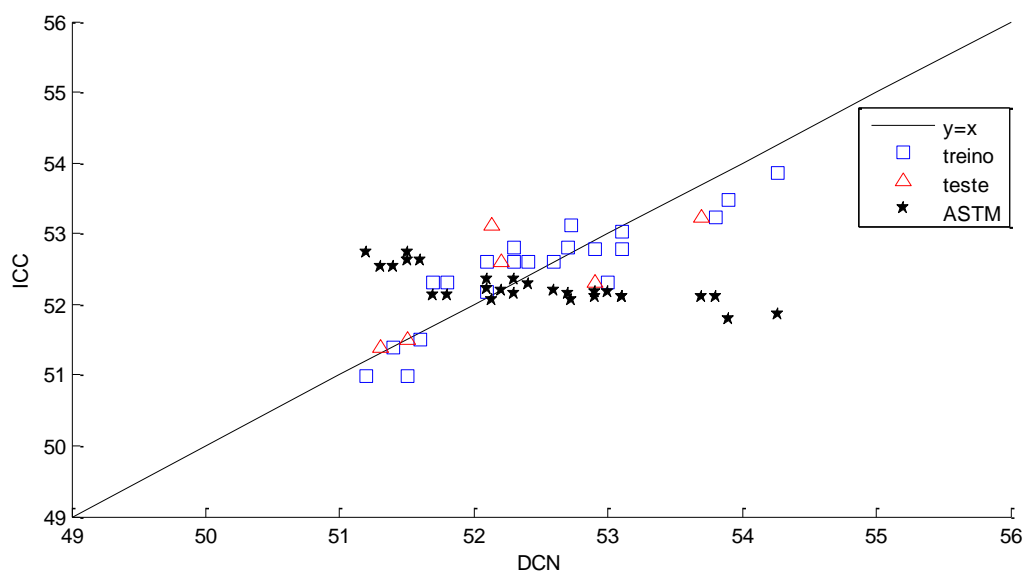


FIGURA 4.16 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN, ICC E ASTM.

FONTE: O AUTOR (2013)

Percebe-se uma tendência nos resultados da equação da ASTM ao qual não contempla o biodiesel.

O modelo matemático também calcula os erros do modelo e erro da norma, como mostra a sequência:

Erro médio por ponto no ajuste do Modelo Linear 0,289

Erro quadrado médio por ponto no ajuste do Modelo Linear 0,126

Erro médio por ponto no teste do Modelo Linear 0,422

Erro quadrado médio por ponto no teste do Modelo Linear 0,284

Erro médio por ponto do Modelo ASTM D4737 Linear 0,794

Erro quadrado médio por ponto do Modelo ASTM D4737 Linear 1,010

Os erros do modelo proposto para o Índice de cetano calculado (ICC) do modelo, de seu teste (validação) e a medida obtida através da ASTM estão dispostos na figura 4.17.

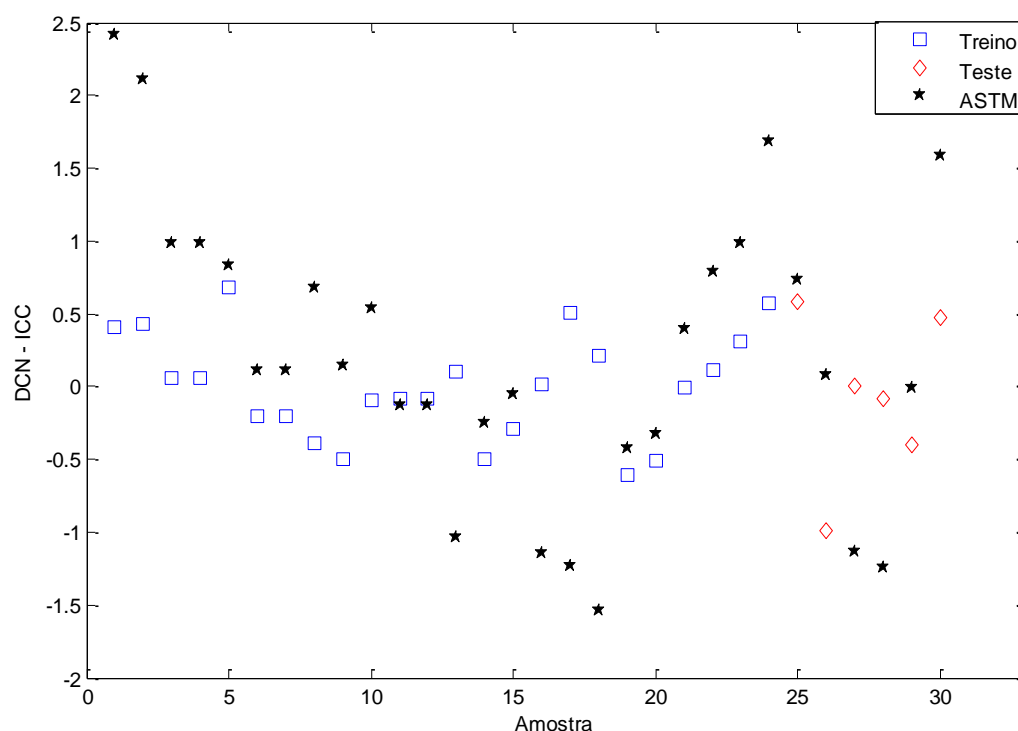


FIGURA 4.17 – ERROS ENTRE OS VALORES OBTIDOS PELO MODELO, TESTE E ASTM.

FONTE: O AUTOR (2013)

A variação do erro da norma ASTM D 4737 é maior que o do modelo proposto (treino) e de seu teste (validação do modelo proposto), o que indica que a Norma ASTM D4737 necessita de revisão.

O resíduo do modelo proposto com sua variância está demonstrado na figura 4.18, verifica-se que o seu valor é de $\pm 1,5$.

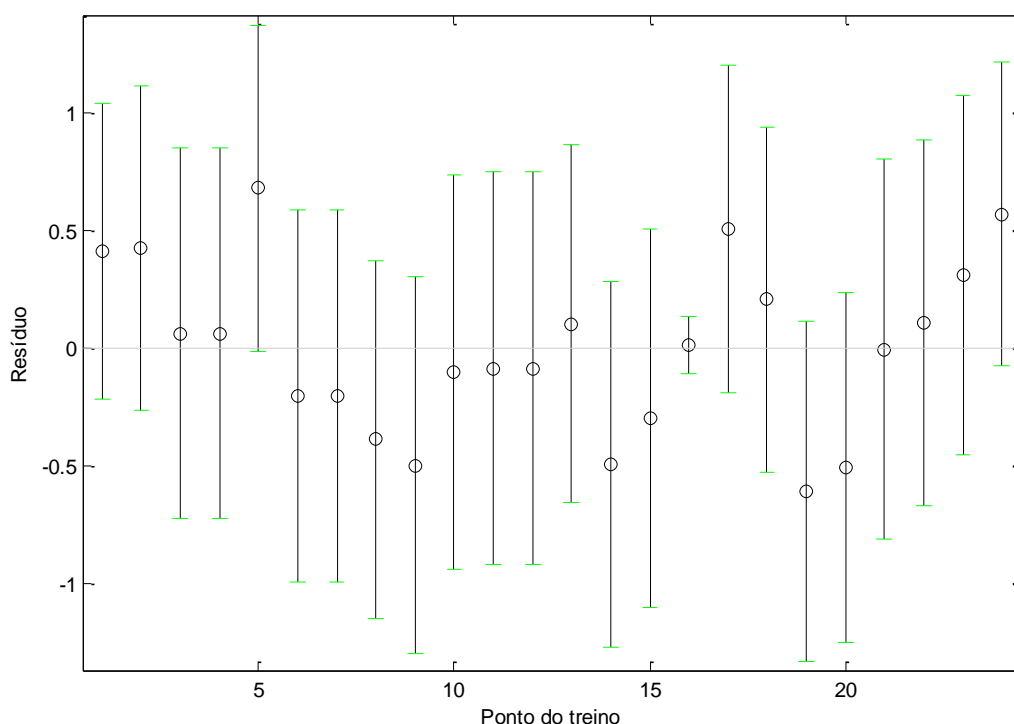


FIGURA 4.18 – RESÍDUO DO MODELO PROPOSTO COM SUA VARIÂNCIA.

FONTE: O AUTOR (2013)

A segunda equação linear proposta (Equação 15) contempla as variáveis: biodiesel e ponto de fulgor:

$$\text{ICC} = -4811,983 (D_{15}) - 0,201 (T_{10}) - 0,516 (T_{50}) - 0,185 (T_{90}) + 2,475 (Bx) + 0,194 (PF) + 4334,949 \quad (\text{equação 15})$$

Coefficiente de correlação $R^2 = 0,8351$

Teste F = 14,3523

Parâmetro p do teste F = 8,0358 e-6

Estimativa da variância do erro = 0,1435

Onde, PF= Ponto de Fulgor (°C)

Os parâmetros utilizados satisfazem o modelo onde o $F_{7, 23}$ teórico é de 3,44, portanto, $F_{13,97} > F_{2,44}$.

Os valores de “p” obtidos para o modelo foram inferiores ao nível de significância ($p < 0,05$), o que permitiu a rejeição da hipótese de igualdade.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 3,70$ unidades para o ICC para o modelo inserindo o biodiesel e o ponto de fulgor e a incerteza expandida $U_{95\%}$ é de $\pm 7,40$ para este modelo (Principais definições constam no Anexo I).

A figura 4.19 mostra a previsão do modelo criado (treino), a comparação com a resposta de índice de cetano (IC), os valores do teste (validação) de DCN e IC e os valores obtidos pela equação da norma ASTM D4737.

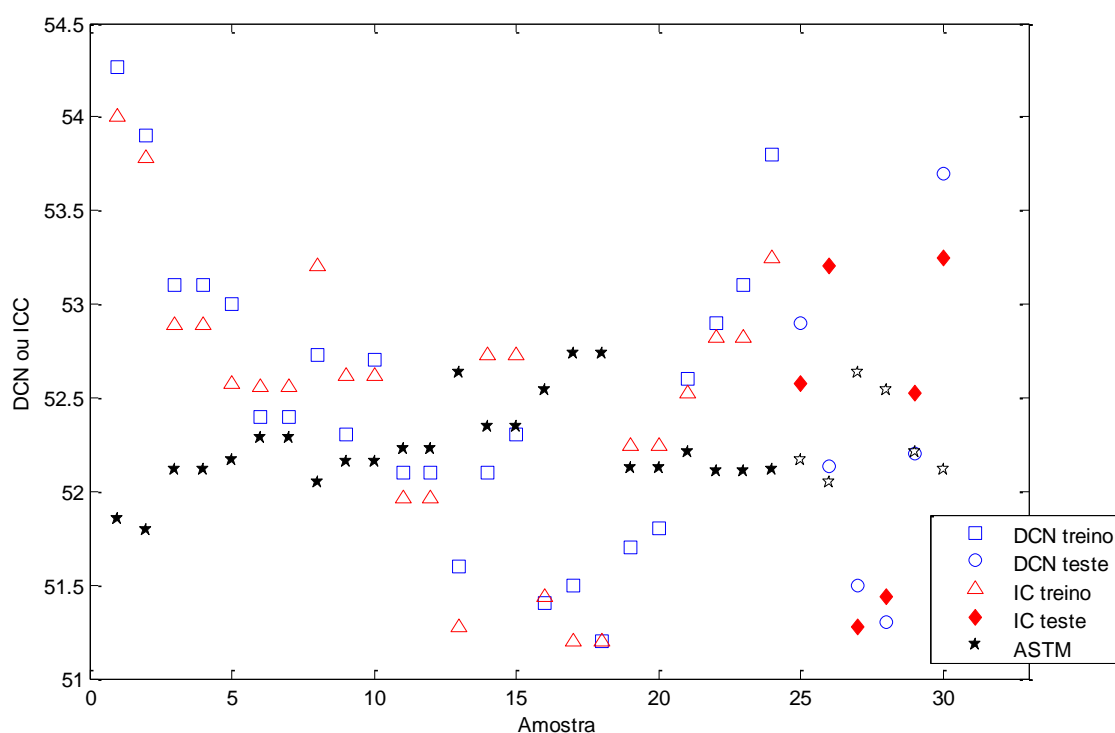


FIGURA 4.19 – COMPARAÇÃO ENTRE MODELO CRIADO COM INSERÇÃO DE BIODIESEL, VALIDAÇÃO E NORMA ASTM D4737.

FONTE: O AUTOR (2013)

A figura 4.20 demonstra os valores de Índice de cetano calculado (ICC) gerado pelo modelo (proposto e ASTM) versus a medida de número de cetano derivado (DCN) com o biodiesel.

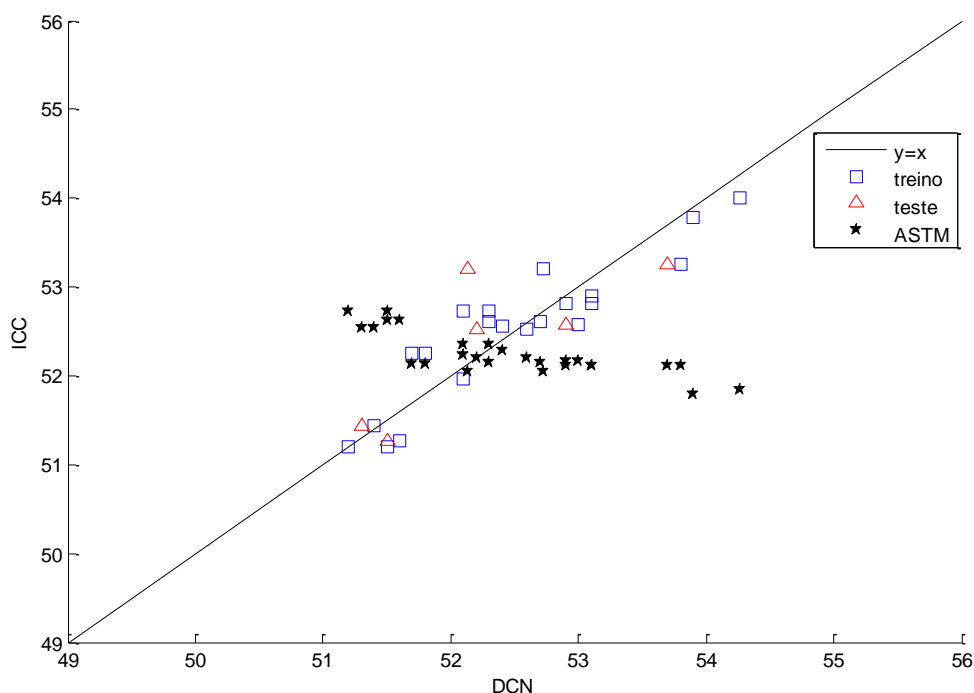


FIGURA 4.20 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN, ICC E ASTM.

FONTE: O AUTOR (2013)

Percebe-se que o comportamento linear permanece nos resultados da equação da ASTM ao qual não contempla o biodiesel.

O modelo matemático também calcula os erros do modelo, da validação (teste) e o erro da norma, como mostra a sequência:

Erro médio por ponto no ajuste do Modelo Linear 0,266

Erro quadrado médio por ponto no ajuste do Modelo Linear 0,102

Erro médio por ponto no teste do Modelo Linear 0,424

Erro quadrado médio por ponto no teste do Modelo Linear 0,274

Erro médio por ponto do Modelo ASTM D4737 Linear 0,794

Erro quadrado médio por ponto do Modelo ASTM D4737 Linear 1,010

Os erros do modelo proposto para o Índice de cetano calculado (ICC) e a medida obtida através da ASTM estão dispostos na figura 4.21.

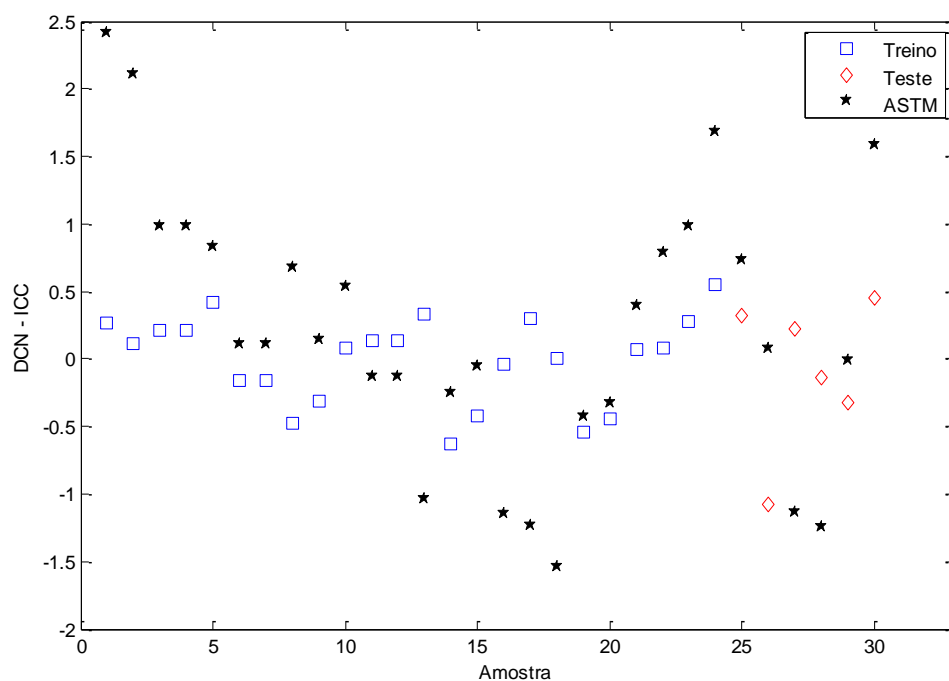


FIGURA 4.21 – ERROS ENTRE OS VALORES OBTIDOS PELO MODELO E ASTM.

FONTE: O AUTOR (2013)

O resíduo do modelo proposto com sua variância está demonstrado na figura 4.22, verifica-se que o seu valor está na faixa de -1,5 a +1,3.

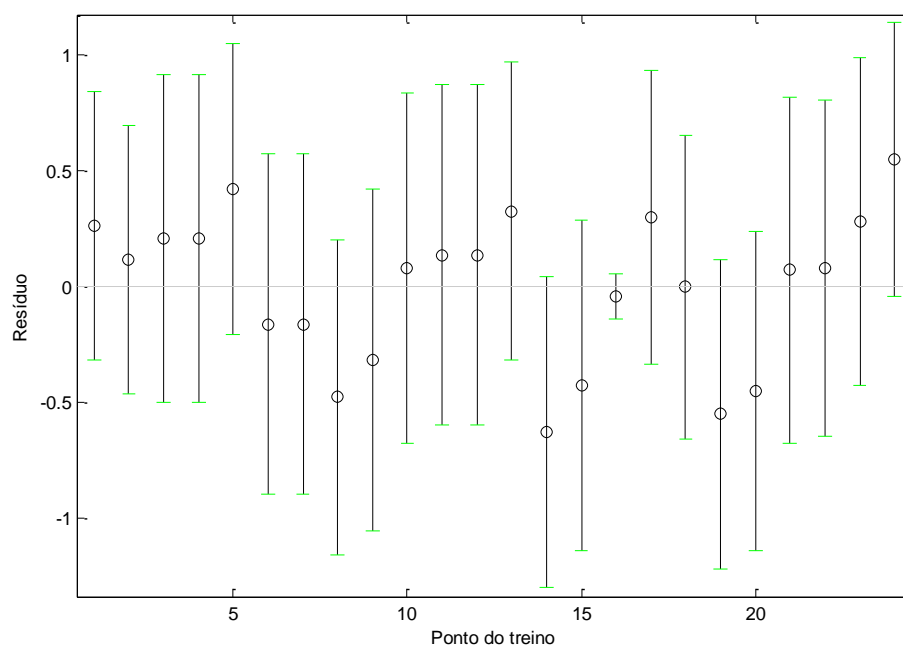


FIGURA 4.22– RESÍDUO DO MODELO PROPOSTO COM SUA VARIÂNCIA.

FONTE: O AUTOR (2013)

O coeficiente de correlação do modelo da equação 15 que inclui o ponto de fulgor ($R^2 = 0,835$) superou o valor obtido pelo modelo linear que incluía somente o biodiesel ($R^2 = 0,795$), melhorando a predição.

Tendo como inspiração o valor dos coeficientes de correlação dos modelos lineares (abaixo da expectativa de 0,90) propostos, foi desenvolvida rotinas no programa utilizado para elaboração de modelos quadráticos lineares e modelos não lineares.

O modelo Quadrático linear foi desenvolvido utilizando as mesmas variáveis independentes utilizadas no modelo linear.

A equação 16 apresenta os parâmetros estimados por Mínimos Quadrados para Modelo Quadrático, conforme a ASTM D4737, usando todos os pontos experimentais disponíveis.

$$ICC = + 49050,414 - 111586,555 D_{15} + 2,593 T_{10} - 1,422 T_{50} - 9,967 T_{90} + 65718,091 D_{15}^2 - 0,006 T_{10}^2 + 0,003 T_{50}^2 + 0,014 T_{90}^2 \quad (\text{equação 16})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,8724$

Teste F = 12,8142

Parâmetro p do teste F = 1,949e-005

Estimativa da variância do erro = 0,1259

Onde as variáveis são:

D = densidade a 15 °C é obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20 °C.

T_{10} = temperatura na qual 10% da amostra foi recuperada(°C)

T_{50} = temperatura na qual 50% da amostra foi recuperada (°C)

T_{90} = temperatura na qual 90% da amostra foi recuperada (°C)

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 0,97$. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) é de $\pm 1,94$ para o modelo proposto (Principais definições constam no Anexo I).

A variável Biodiesel foi inserida ao modelo gerando a equação 17:

$$ICC = - 479923,155 + 1141801,516 D_{15} - 7,605 T_{10} + 10,415 T_{50} - 4,218 T_{90} - 0,371 BIO - 678890,922 D_{15}^2 + 0,017 T_{10}^2 - 0,018 T_{50}^2 + 0,006 T_{90}^2 + 0,131 BIO^2 \quad (\text{equação 17})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,9745$

Teste F = 49,7616

Parâmetro p do teste F = 1,05309e-008

Estimativa da variância do erro = 0,0289756

Onde, BIO = %volume de Biodiesel

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 4,49$. A incerteza expandida desta predição é de $(U_{95\%}) \pm 8,98$ para este modelo proposto.

Ao se adicionar a variável Biodiesel e Ponto de Fulgor ao modelo proposto obtém-se a seguinte equação:

$$ICC = - 729034,861 + 1724013,241 D_{15} - 17,062 T_{10} + 19,898 T_{50} + 11,209 T_{90} - 1,876 BIO - 9,704 PF - 1022717,856 D_{15}^2 + 0,039 T_{10}^2 - 0,036 T_{50}^2 - 0,016 T_{90}^2 + 0,193 BIO^2 + 0,078 PF^2 \quad (\text{equação 18})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,9845$

Teste F = 58,2586

Parâmetro p do teste F = 3,580e-008

Estimativa da variância do erro = 0,0208

Onde, PF = Ponto de Fulgor ($^{\circ}\text{C}$)

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 6,10$. Portanto, a incerteza expandida deste modelo é de $\pm 12,21$.

Estes modelos propostos por mínimos quadrados forneceram um coeficiente de correlação mais alto quando comparados com o modelo linear. Percebe-se ainda que, a inserção do biodiesel no modelo matemático criado prediz em 97,5% e a inserção do biodiesel e do ponto de fulgor atende a 98,5% da predição para os resultados.

O teste F (definido no Anexo I) para um nível de significância de 95% indica que os parâmetros satisfazem o modelo.

$F_{\text{modelo}} > F_{\text{teórico}}$, o $F_{\text{TEÓRICO}}$ do modelo com biodiesel é tabelado $F_{(11,19)}: 2,35$, portanto, $F_{49,76} > F_{2,31}$.

O $F_{\text{TEÓRICO}}$ do modelo inserindo biodiesel e ponto de fulgor é $F_{(13,17)}: 2,35$, portanto, $F_{58,26} > F_{2,35}$ (Principais definições constam no Anexo I).

Os valores de “p” obtidos para o modelo foram inferiores ao nível de significância ($p < 0,05$), o que permitiu a rejeição da hipótese de igualdade.

Desenvolveram-se dois modelos não lineares: um tipo exponencial e um de potência para o conjunto de dados contidos na tabela 4.1.

Neste trabalho foram usados os métodos clássicos que utilizam: o gradiente e a Hessiana da função, tais como os métodos de Gauss-Newton; Quasi-Newton com BFGS, DFP e Gradiente Descendente (*Steepest Descent*), e outros como o Simplex de Nelder e Mead e o método de Levenberg-Marquardt [SOUZA, 2008].

A maioria dos processos naturais pode ser descrita por uma combinação de funções exponenciais.

A outra proposta analisada foi o modelo não linear de potência, onde são utilizadas as mesmas técnicas do modelo exponencial. Este tipo de modelo é tradicional em engenharia química.

Estes métodos de otimização foram dispostos no Anexo II e mostra o tipo de método de otimização utilizado e os seus respectivos parâmetros estatísticos. Os melhores resultados estão compilados na tabela 4.2.

TABELA 4.2 - RESULTADOS DOS MODELOS NÃO LINEARES EXPONENCIAL E DE POTÊNCIA

Modelo Exponencial							
Conjunto de amostras	Variáveis	Método	R²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ e T ₉₀	SIMPLEX	0,904	17,66	0,094	0,206	0,396
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ e BIO	SIMPLEX	0,9085	17,66	0,087	0,200	0,357
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ , BIO e PF	SIMPLEX	0,946	19,16	0,066	0,153	0,339

Modelo de Potência

Conjunto de amostras	Variáveis	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ e T ₉₀	BFGS	0,8784	13,54	0,120	0,230	0,423
Só com BX	D, T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ e BIO	SIMPLEX	0,9785	30,38	0,028	0,075	0,225
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ , BIO e PF	SIMPLEX	0,941	17,33	0,073	0,161	0,335

FONTE: AUTOR (2013).

O método não linear tipo exponencial utilizando o Simplex de Nelder e Mead, forneceu o melhor coeficiente de correlação para o modelo com as variáveis D, T₁₀, T₅₀ e T₉₀, obteve-se a seguinte equação:

$$ICC = 117059,915 + 4,336 T_{10A} - 77,172 T_{50A} - 464,214 T_{90A} + 95220,1468 D_{15A} - 1,0693 \times 10^{-7} \exp. [+ 8,309 (T_{10A})] + 5,109 \times 10^{-7} \exp. [+6,029 (T_{50A})] + 22,302 \exp. [+ 0,909 (T_{90A})] - 335142,773 \exp. [-2,665 D_{15A}] \quad (\text{equação 19})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,9040$

Teste F = 17,6642

Parâmetro p do teste F = 2,5164e-006

Estimativa da variância do erro = 0,0947

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 7,08$. Portanto, a incerteza expandida deste modelo é de $\pm 14,16$ (Principais definições constam no Anexo I).

Na equação 20, os parâmetros estimados usando BFGS em Modelo de Potência com todos os pontos experimentais disponíveis para o modelo com as variáveis D, T₁₀, T₅₀ e T₉₀:

$$ICC = + 552249,375 - 933,377 T_{10A} - 87,629 T_{50A} + 1085,911 T_{90A} - 29486,797 D_{15A} + 3784,553 (T_{10A})^{+0,3787} + 0,0019 (T_{50A})^{+9,3471} - 48953,628 (T_{90A})^{+0,0703} - 476399,7501 (D_{15A})^{-0,0504} \quad (\text{equação 20})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,8784$

Teste F = 13,5443

Parâmetro p do teste F = 1,3791e-005

Estimativa da variância do erro = 0,1199

Onde:

$$T_{10A} = T_{10} / 100$$

$$T_{50A} = T_{50} / 100$$

$$T_{90A} = T_{90} / 100$$

$$D_{15A} = D_{15} / 1000$$

T_{10} = temperatura na qual 10% da amostra foi recuperada (°C)

T_{50} = temperatura na qual 50% da amostra foi recuperada (°C)

T_{90} = temperatura na qual 90% da amostra foi recuperada (°C)

D_{15} = densidade a 15 °C, é obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20 °C.

Estes modelos apresentaram melhor coeficiente de correlação dentre as outras propostas testadas.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição do modelo não linear de potência é de $\pm 5,88$. A incerteza expandida desta predição é $U_{95\%}=12,36$ para o modelo proposto.

Foram gerados modelos não lineares tipo exponencial e de potência onde se levou em consideração a inserção da variável Biodiesel para todas as amostras e para as amostras que continham teores de biodiesel diferentes de zero (retirando do modelo a aquelas amostras sem o Biodiesel), conforme apresenta o Anexo II.

O coeficiente de correlação do modelo não linear tipo exponencial para as amostras com biodiesel excluído os resultados de B0, obtiveram um valor de 0,9785, porém, os parâmetros exponenciais deste modelo foram todos iguais a 1 para todas as variáveis (T_{10} , T_{50} , T_{90} , D_{15} e BIO). Para o modelo exponencial sem nenhuma exclusão de resultado de Biodiesel o valor do coeficiente de correlação foi de 0,9085. A equação 21 foi gerada com o modelo exponencial utilizando o método Simplex para TODAS as amostras incluindo o Biodiesel as variáveis independentes.

$$ICC = 906,577 - 4,955 T_{10A} - 2645,452 T_{50A} - 40,379 T_{90A} - 1999,075 D_{15A} + 5,135 BIO_N - 2,888 \times 10^{-10} \exp.[+10,820 (T_{10A})] + 3525,863 \exp.[+0,309 (T_{50A})] + 1,242 \times 10^{-6} \exp.[+4,559 (T_{90A})] - 11,053 \exp.[-9,448 BIO_N] \quad (\text{equação 21})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,9085$

Teste F = 17,6604

Parâmetro p do teste F = 1,062e-006

Estimativa da variância do erro = 0,0877

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição do modelo não linear de potência é de $\pm 5,61$. A incerteza expandida desta predição é $U_{95\%}=11,22$ para o modelo proposto.

Na equação 22, os parâmetros não lineares tipo potência foram estimados utilizando o método Simplex para as amostras excluindo o B0 (só com o BX) apresentou o melhor coeficiente de correlação e apresentam-se na sequência:

$$ICC = - 43930,919 - 12366,891 T_{10A} + 17421,030 T_{50A} + 698033,834 T_{90A} - 1049,749 BIO_N + 11926,260 (T_{10A})^{+1,02} - 16780,018 (T_{50A})^{+1,02} - 667756,931 (T_{90A})^{+1,02} - 3543,652 (D_{15A})^{+1,02} + 1299,139 (BIO_N)^{+1,02} \quad (\text{equação 22})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,9785$

Teste F = 30,3788

Parâmetro p do teste F = 0,00025

Estimativa da variância do erro = 0,0283

Onde:

$$T_{10A} = T_{10} / 100$$

$$T_{50A} = T_{50} / 100$$

$$T_{90A} = T_{90} / 100$$

$$D_{15A} = D_{15} / 1000$$

$$BIO_N = BIO / 100$$

T_{10} = temperatura na qual 10% da amostra foi recuperada (°C)

T_{50} = temperatura na qual 50% da amostra foi recuperada (°C)

T_{90} = temperatura na qual 90% da amostra foi recuperada (°C)

D_{15} = densidade a 15 °C é obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20 °C.

BIO= Teor de biodiesel em %v/v.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 4,81$. A incerteza expandida desta predição é $U_{95\%}=9,62$ para o modelo proposto.

O desempenho da correlação não linear tipo potência com biodiesel, ao qual foram retiradas as amostras de B0, obtidas por otimização SIMPLEX, é apresentado nas figuras 4.23 e 4.24.

A figura 4.23 mostra a previsão do modelo criado (treino), a comparação com a resposta de índice de cetano (IC) e os valores obtidos pela equação como teste (validação).

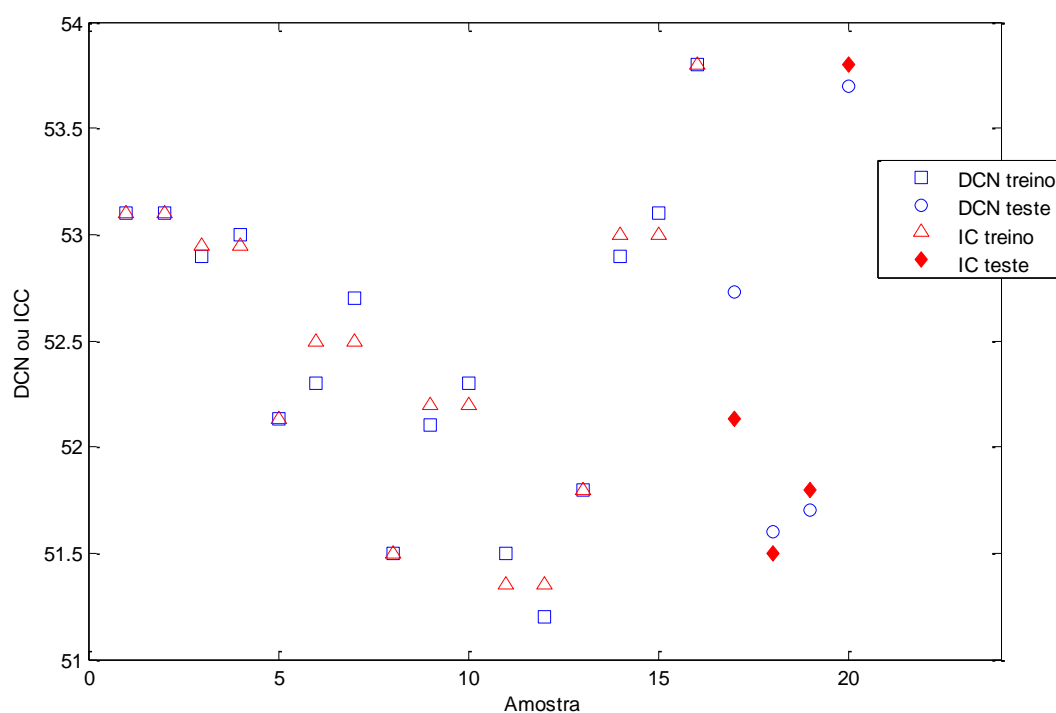


FIGURA 4.23 – COMPARAÇÃO ENTRE MODELO CRIADO COM INSERÇÃO DE BODIESEL, VALIDAÇÃO E NORMA ASTM D4737.

FONTE: O AUTOR (2013)

A figura 4.24 mostra os valores de Índice de cetano calculado (ICC) gerado pelo modelo (proposto e validação) versus a medida de número de cetano (DCN) para todas as amostras com o biodiesel.

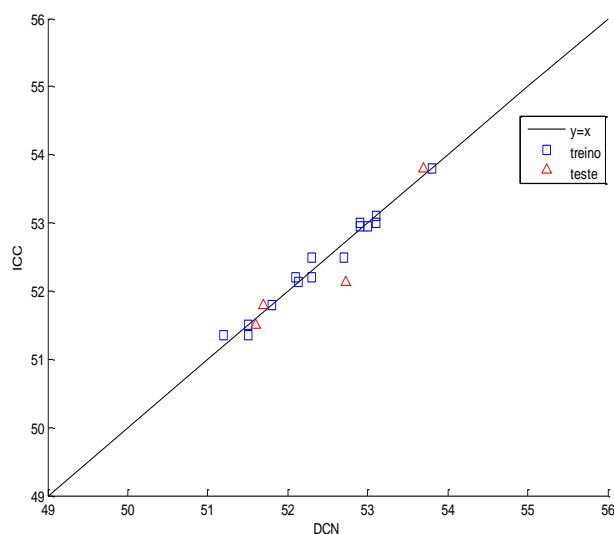


FIGURA 4.24 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN, ICC E ASTM. MODELO NÃO LINEAR

FONTE: O AUTOR (2013)

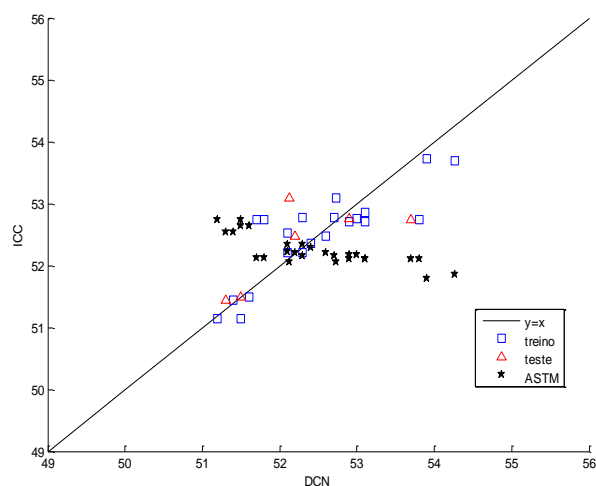


FIGURA 4.12 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN, ICC E ASTM. MODELO LINEAR

Ao comparar as figuras 4.24 e 4.12 percebe-se que o modelo não linear (figura 4.24) apresenta uma melhor previsão dos dados acompanhando a linha de tendência quando comparados com a figura 4.12, referente ao modelo linear que acompanha a linha, mas com dispersões mais pronunciadas.

Os erros do modelo proposto (não linear) para o Índice de cetano calculado (ICC) e a medida obtida através da ASTM estão dispostos na figura 4.25.

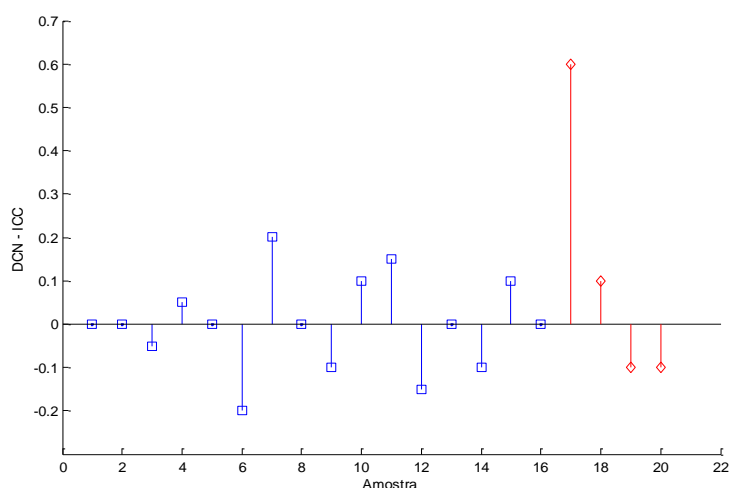


FIGURA 4.25 – ERROS ENTRE OS VALORES OBTIDOS PELO MODELO E TESTE (VALIDAÇÃO).

FONTE: O AUTOR (2013)

O resíduo do modelo proposto com sua variância está demonstrado na figura 4.26, verifica-se que o seu valor é em torno de $\pm 0,5$.

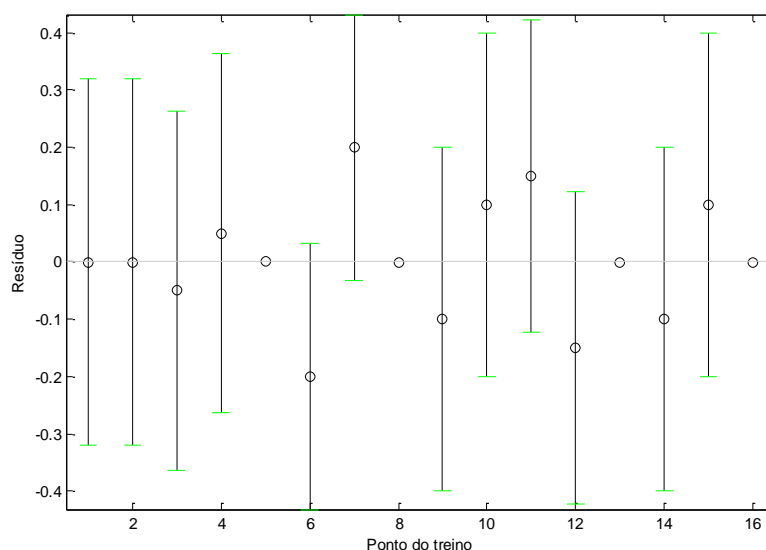


FIGURA 4.26 – RESÍDUO DO MODELO PROPOSTO COM SUA VARIÂNCIA.

FONTE: O AUTOR (2013)

Foi realizada também a predição não linear adicionando as variáveis independentes: Biodiesel e Ponto de Fulgor juntamente com as demais variáveis (conforme tabela apresentada no Anexo II).

Os parâmetros estimados usando Método SIMPLEX Nelder-Mead para o modelo exponencial com Biodiesel e Ponto de Fulgor com todos os pontos experimentais disponíveis, estão apresentados na equação 23.

$$\begin{aligned}
 ICC = & + 10200,424 + 519,241T_{10A} - 2,312 T_{50A} - 561,108T_{90A} + 109,500 PF_N \\
 & - 81,327 BIO_N - 1893,506 \exp.[+0,193 (T_{10A})] + 9,033 \times 10^{-8} \exp.[+6,073 (T_{50A})] \\
 & + 32,032 \exp.[+0,869 (T_{90A})] - 4155,465 \exp.[+0,658 (D_{15A})] - 4,061 \exp.[+ \\
 & 3,320 PF_N] + 2,131 \exp.[BIO_N]
 \end{aligned}
 \quad (\text{equação 23})$$

A incerteza da correlação desenvolvida para a predição do modelo não linear exponencial é de $\pm 4,97$. A incerteza expandida desta predição é $U_{95\%}=9,94$ para o modelo proposto. (Principais definições constam no Anexo I)

Na equação 24 visualizam-se os parâmetros não lineares tipo potência estimada utilizando o método Simplex para todas as amostras.

$$\begin{aligned}
 ICC = & +53477,353 + 4225942384,488 T_{10A} - 2653702739,834 T_{50A} - \\
 & 198650455527,517 T_{90A} - 231357054364,42 D_{15A} + 1886035688,168 PF_N + \\
 & 202,242 BIO_N - 4225941863,134 (T_{10A})^{+1,00000007} + 2653701668,200 (T_{50A})
 \end{aligned}$$

$$+1,00000002 + 198650451418,588 (T_{90A}) + 1,000000009 + 231357007731,448 (D_{15A}) \\ +1,00000002 - 1886035491,747 (PF_N) +1,00000002 \quad (\text{equação 24})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,9408$

Teste F = 17,3341

Parâmetro p do teste F = 1,0765e-005

Estimativa da variância do erro = 0,0730

Onde:

$$T_{10A} = T_{10} / 100$$

$$T_{50A} = T_{50} / 100$$

$$T_{90A} = T_{90} / 100$$

$$D_{15A} = D_{15} / 1000$$

$$PF_N = PF / 100$$

$$BIO_N = BIO / 100$$

T_{10} = temperatura na qual 10% da amostra foi recuperada (°C),

T_{50} = temperatura na qual 50% da amostra destilou (°C),

T_{90} = temperatura na qual 90% da amostra destilou (°C),

D_{15} = densidade a 15 °C é obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20 °C.

PF = Ponto de Fulgor (°C).

BIO= Teor de biodiesel em %v/v.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 10,57$. A incerteza expandida desta predição é $U_{95\%}=21,09$ para o modelo proposto.

No modelo de potência se percebe que os coeficientes não lineares não foram modificados em relação à estimativa inicial. Isto é um indicativo de que o modelo de potência não se ajustou bem ao conjunto de dados apesar da qualidade preditiva do modelo, que ficou a cargo dos termos lineares.

As representações gráficas do modelo não linear tipo exponencial com a inserção de Biodiesel e Ponto de Fulgor são apresentadas a seguir. A figura 4.27 mostra a previsão do modelo criado (treino), a comparação com a resposta de índice de cetano (IC) e os valores obtidos pela equação como teste (validação).

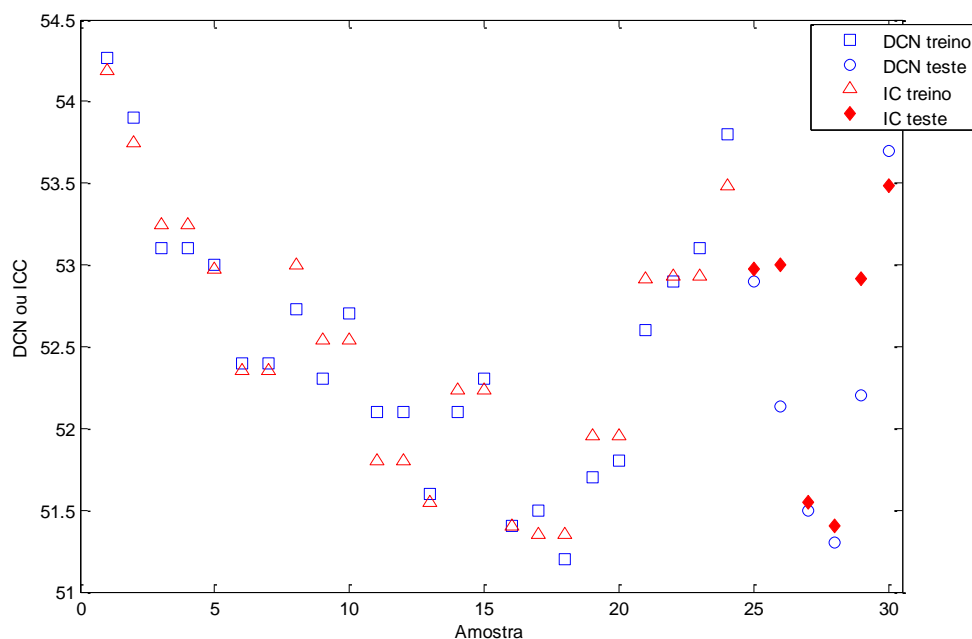


FIGURA 4.27– COMPARAÇÃO ENTRE MODELO CRIADO COM INSERÇÃO DE BIODIESEL E PONTO DE FULGOR, VALIDAÇÃO E NORMA ASTM D4737.

FONTE: O AUTOR (2013)

A figura 4.28 mostra os valores de Índice de cetano calculado (ICC) gerado pelo modelo (proposto e validação) versus a medida de número de cetano derivado (DCN) para todas as amostras com o biodiesel e ponto de fulgor.

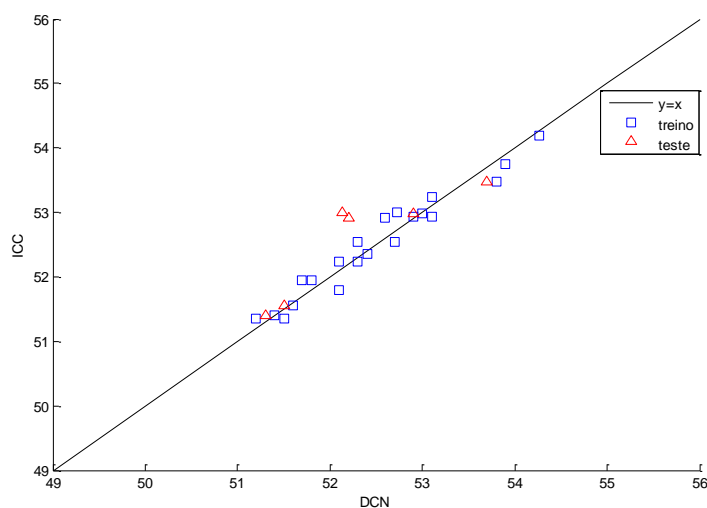


FIGURA 4.28 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN, ICC E ASTM.

FONTE: O AUTOR (2013)

Os erros do modelo proposto para o Índice de cetano calculado (ICC) e a medida obtida através da ASTM estão dispostos abaixo e a representação gráfica na figura 4.29.

Erro Médio Por Ponto No Ajuste Do Modelo 0,154

Erro Quadrado Médio Por Ponto No Ajuste Do Modelo 0,033

Erro Médio Por Ponto No Teste Do Modelo 0,339

Erro Quadrado Médio Por Ponto No Teste Do Modelo 0,222

Erro Médio por Ponto do Modelo ASTM D4737 Não Linear 0,909

Erro Quadrado Médio por Ponto do Modelo ASTM D4737 Não Linear 1,191

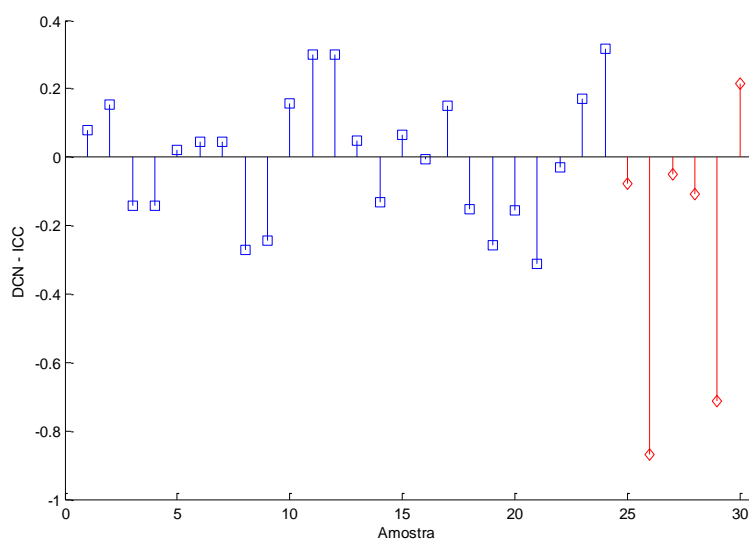


FIGURA 4.29 – ERROS ENTRE OS VALORES OBTIDOS PELO MODELO E TESTE (VALIDAÇÃO).

FONTE: O AUTOR (2013)

O resíduo do modelo proposto com sua variância está demonstrado na figura 4.30, verifica-se que o seu valor é em torno de $\pm 0,8$.

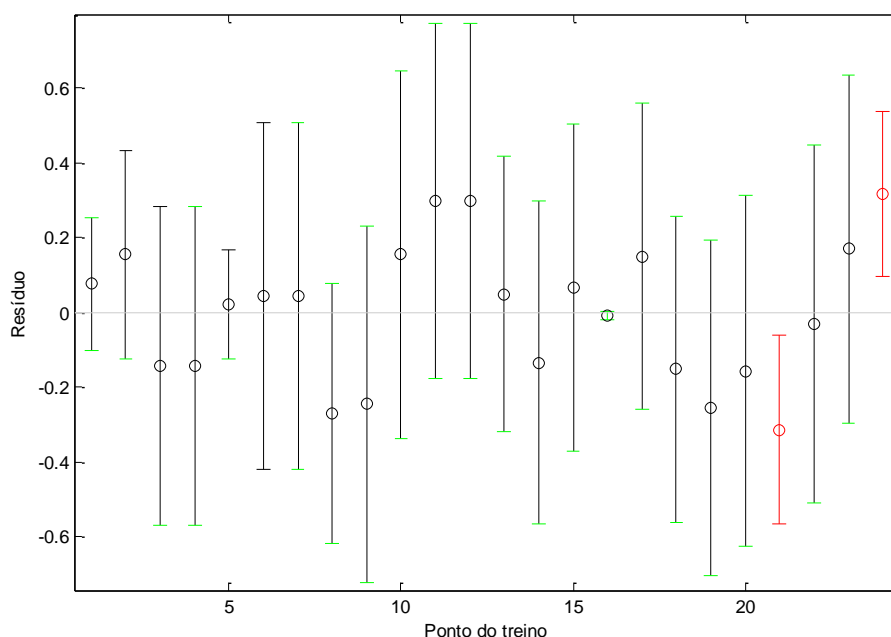


FIGURA 4.30 – RESÍDUO DO MODELO PROPOSTO COM SUA VARIÂNCIA.

FONTE: O AUTOR (2013)

Em suma, todos os modelos matemáticos não lineares gerados obtiveram desempenhos semelhantes e atenderam a expectativa de melhora nos coeficientes de correlação $R^2 > 0,9$, $F_{\text{calculado}} > T_{\text{teórico}}$ e parâmetro p do teste F de $p < 0,5$.

Os melhores modelos gerados foram os modelos mínimos quadrados com coeficientes lineares inserindo as variáveis: biodiesel e ponto de fulgor para todas as amostras contaminadas apresentando um coeficiente de correlação igual a 0,98 e 0,97 para o modelo quadrático somente com a adição do Biodiesel. Os modelos não lineares também apresentaram bons resultados. Ao inserir a variável biodiesel de concentração acima de 5% v/v (excluindo o B0) este modelo apresentou um $R^2 = 0,97$, enquanto o modelo contemplando as variáveis: biodiesel e ponto de fulgor forneceu $R^2 = 0,94$ sem nenhuma exclusão de amostra.

A etapa seguinte foi a obtenção dos resultados gerados pelo laboratório de qualidade de combustíveis do LCAUT ets para os ensaios físico-químicos de: destilação, massa específica, ponto de fulgor, enxofre total/ ou traços de enxofre (o qual depende da concentração devido à, sensibilidade do equipamento) e teor de biodiesel.

Na sequência todas as amostras foram separadas e submetidas ao ensaio de Número de Cetano Derivado que complementaram a análise das propriedades físico-químicas do óleo diesel B S50 entre os meses de Janeiro a Agosto de 2012, perfazendo um total de 183 amostras.

4.3 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS ÓLEO DIESEL TIPO B S50 COLETADAS ENTRE OS MESES DE JANEIRO A AGOSTO DE 2012 E A MODELAGEM

Os resultados das análises físico-químicas do Óleo Diesel tipo B S50 e o número de cetano derivado foram executados obedecendo a ABNT ISO NBR 17025 e os ensaios realizados apresentam-se no Anexo III.

Com os resultados obtidos de óleo diesel S50 comercial (tipo B), procurou-se a existência de uma tendência ou não da influência do teor de enxofre no número de cetano Derivado (DCN), figura 4.31. Com a diminuição do teor de enxofre (ocorre redução de instauração e redução do tamanho da molécula) há mudança de composição devido ao hidrotratamento para sua redução. O comportamento observado se deve ao fato que da refinaria estar em fase de implantação do Hidrotratamento no período amostrado.

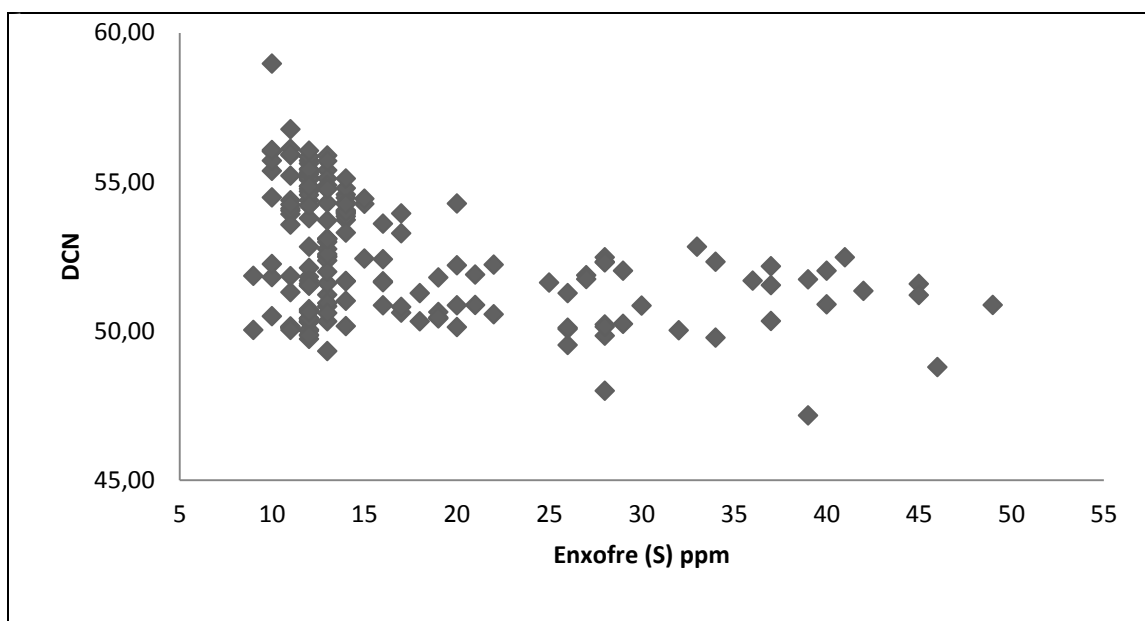


FIGURA 4.31 – VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ENXOFRE NO DCN.

FONTE: O AUTOR (2013)

A seguir serão apresentadas as equações geradas através dos dados de Óleo diesel S50 comercializadas no Estado do Paraná.

A equação 25 apresenta os parâmetros estimados linearmente para Modelo Linear utilizando todos os pontos experimentais disponíveis.

$$ICC = -307,049(D_{15}) + 0,0904(T_{10}) + 0,109(T_{50}) + 0,049(T_{90}) + 243,655$$

(equação 25)

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,773943$

Teste F = 118,973

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,996969

Os parâmetros utilizados satisfazem o modelo onde o $F_{(5,177)}$ teórico é de 2,25, portanto, $F_{118,97} > F_{2,25}$. (Principais definições constam no Anexo I)

Os valores de “p” obtidos para o modelo foram inferiores ao nível de significância ($p < 0,05$), o que permitiu a rejeição da hipótese de igualdade.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 1,29$ unidades para o ICC para o modelo. A incerteza expandida desta predição é de ($U_{95\%}$) 2,59.

Também se gerou um modelo matemático com os resultados dos parâmetros físico-químicos e o número de cetano derivado das amostras de diesel tipo B S50 comercializado de Janeiro a Agosto de 2012 com a variável Biodiesel, como demonstrado na equação 26:

$$ICC = -294,443 (D_{15}) + 0,081 (T_{10}) + 0,116 (T_{50}) + 0,045 (T_{90}) + 0,788 (BIO) + 230,664$$

(equação 26)

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,7841$

Teste F = 100,277

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,9587

Os parâmetros utilizados satisfazem o modelo onde o $F_{(6,176)}$ teórico é de 2,14, portanto, $F_{100,27} > F_{2,14}$.

Os valores de “p” obtidos para o modelo foram inferiores ao nível de significância ($p < 0,05$), o que permitiu a rejeição da hipótese de igualdade.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 1,17$ unidades para o ICC para o modelo com a inclusão do parâmetro biodiesel. O $U_{95\%}$ é de 2,34 para este modelo.

Como já realizado no item anterior (4.2) foi gerado um modelo matemático inserindo a variável biodiesel e ponto de fulgor, equação 27.

$$\text{ICC} = - 305,526 (D_{15}) + 0,063 (T_{10}) + 0,125 (T_{50}) + 0,051 (T_{90}) + 0,578 (BIO) + 0,031 (PF) + 238,172 \quad (\text{equação 27})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,7882$

Teste F = 84,9758

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,947703

Os parâmetros utilizados satisfazem o modelo onde o $F_{(7,175)}$ teórico é de 2,05, portanto, $F_{84,97} > F_{2,05}$.

Os valores de “p” obtidos para o modelo foram inferiores ao nível de significância ($p < 0,05$), o que permitiu a rejeição da hipótese de igualdade.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 1,01$ unidades para o ICC para o modelo com a inserção dos parâmetros biodiesel e ponto de fulgor. O $U_{95\%}$ desta predição é de 2,02.

Não houve aumento significativo no coeficiente de determinação (R^2) ao inserir a variável ponto de fulgor ao modelo matemático das amostras comercializadas no Paraná para o período amostrado ao se comparar com o modelo com Biodiesel.

Com a finalidade de observar a influência do teor de biodiesel e o de enxofre no modelo matemático, foram geradas uma equação linear (equação 28) e equações não lineares (equações 32, 33, 34, 39 e 40).

$$\text{ICC} = - 292,724 (D_{15}) + 0,112 (T_{10}) + 0,096 (T_{50}) + 0,079 (T_{90}) + 1,084 (BIO) + 0,1696 (S) + 214,968 \quad (\text{equação 28})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,8023$

Teste F = 91,9833

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,9239

Onde se atribui:

D = densidade a 15 °C é obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20 °C.

T_{10} = temperatura na qual 10% da amostra foi recuperada (°C)

T_{50} = temperatura na qual 50% da amostra foi recuperada (°C)

T_{90} = temperatura na qual 90% da amostra foi recuperada (°C)

BIO = teor de Biodiesel em % v/v

S = teor de Enxofre em ppm

Os parâmetros utilizados satisfazem o modelo onde o $F_{(7,175)}$ teórico é de 2,05, portanto, $F_{91,98} > F_{2,05}$.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 1,86$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel e teor de enxofre. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) é $\pm 3,73$ para o modelo proposto (Principais definições constam no Anexo I).

A figura 4.32 mostra a previsão do modelo desenvolvido (treino), a validação comparando com os resultados de teste e os valores obtidos pela equação da norma ASTM D4737 para a previsão que contem a variável biodiesel e teor de enxofre.

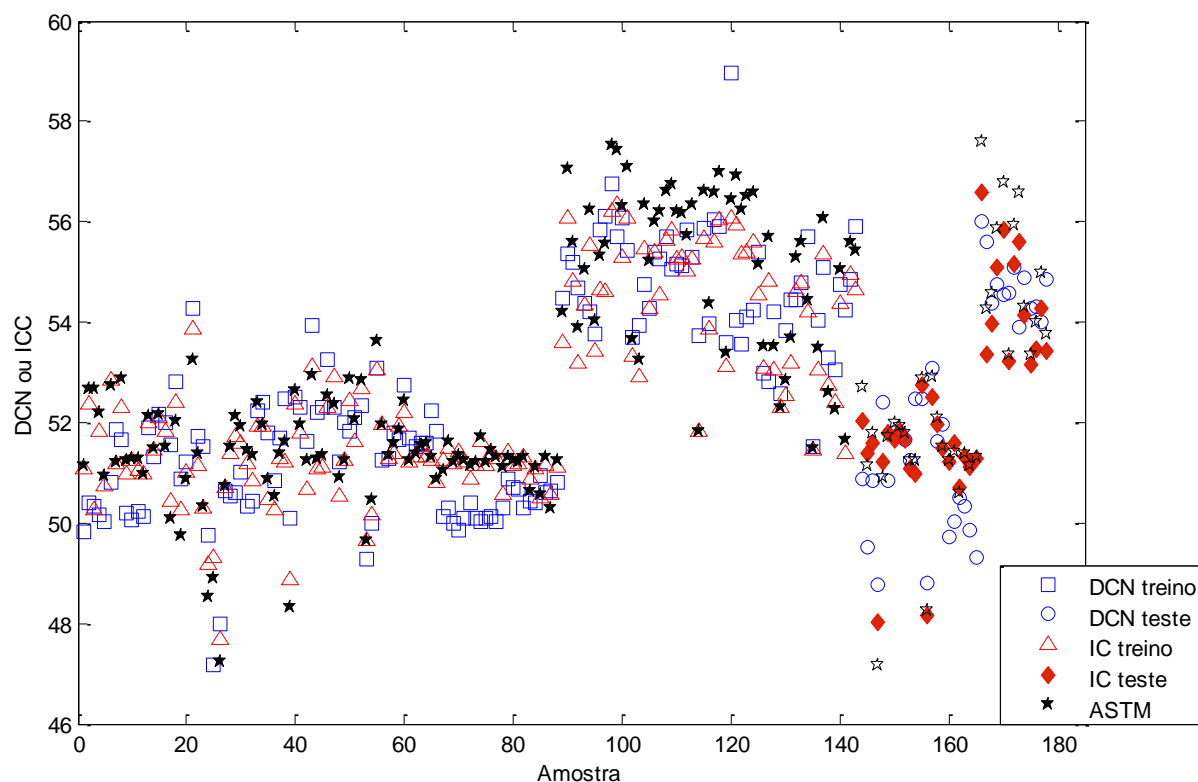


FIGURA 4.32 – COMPARAÇÃO ENTRE MODELO CRIADO, VALIDAÇÃO E NORMA ASTM D4737.

FONTE: O AUTOR (2013)

A separação dos pontos caracteriza a influência do hidrotratamento nos diferentes lotes de diesel comercial colocados no mercado (coletas efetuadas de janeiro a Agosto), uma vez que este processo estava em fase de implantação e implementação no período.

Os valores de Índice de cetano calculado (ICC) gerado pelo modelo (proposto e ASTM) versus a medida de número de cetano (DCN) são demonstrados na figura 4.33.

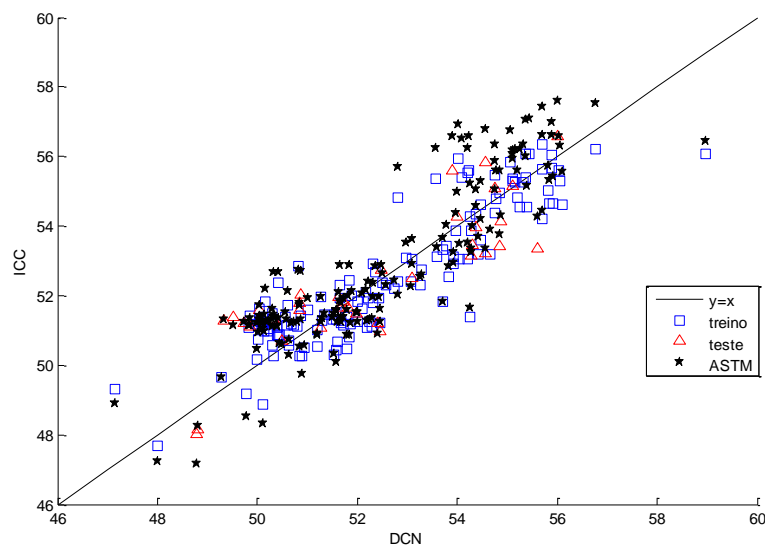


FIGURA 4.33 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN E ICC.

FONTE: O AUTOR (2013)

Percebe-se que na figura 4.33 para as amostras comerciais de óleo diesel com 5% v/v de biodiesel a correlação da ASTM D4737 é satisfatória. Para maiores concentrações de biodiesel a predição da ASTM não acompanha esse aumento, conforme já relatado por Souza. [SOUZA, 2008]

Os erros do modelo proposto para o Índice de cetano calculado (ICC) e a medida obtida através da ASTM são mostrados a seguir bem como sua representação gráfica (figura 4.34).

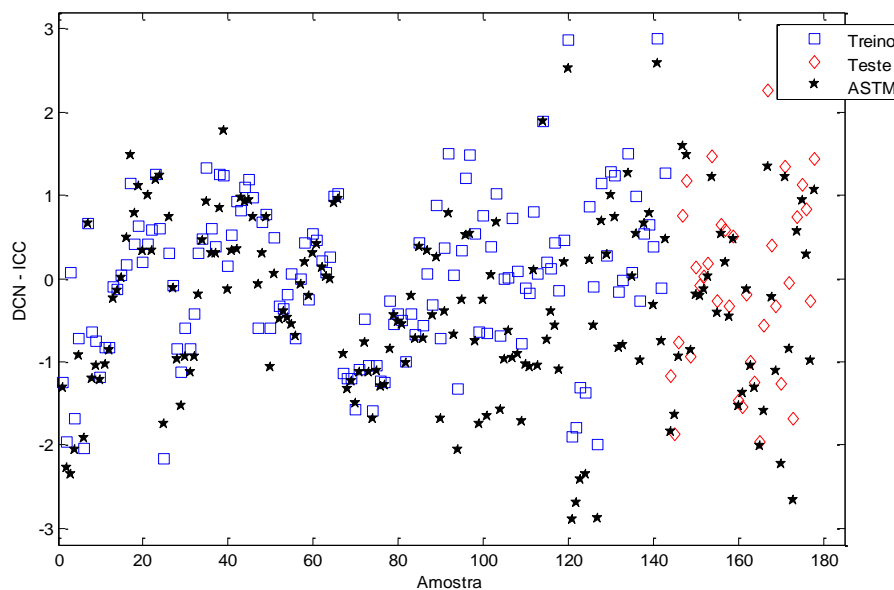


FIGURA 4.34 – ERROS ENTRE OS VALORES OBTIDOS PELO MODELO, TESTE E ASTM.

FONTE: O AUTOR (2013)

A figura 4.35 demonstra o resíduo do modelo proposto, a validação, a ASTM D4737 e sua variância.

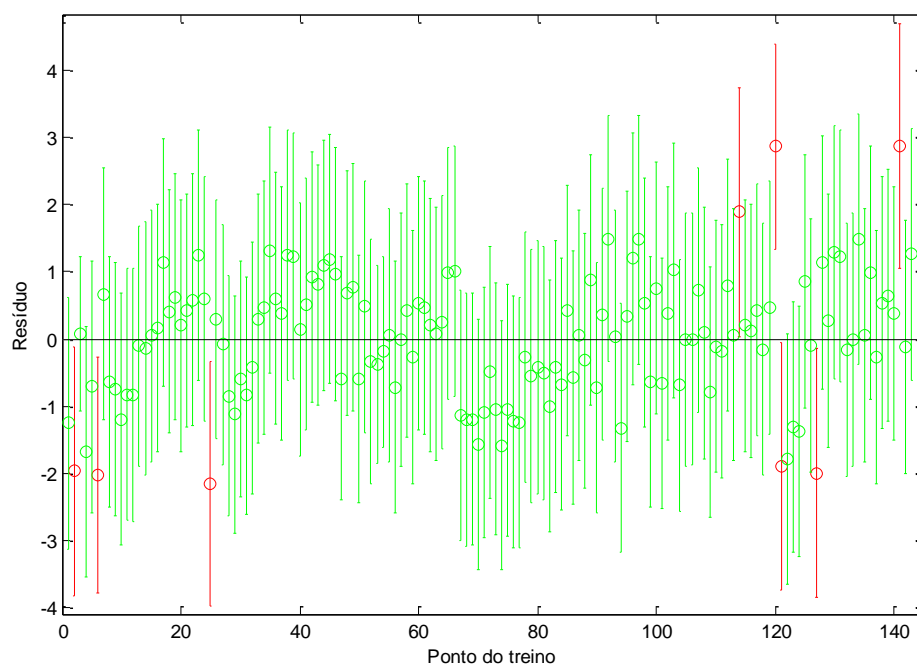


FIGURA 4.35 – RESÍDUO DO MODELO PROPOSTO COM SUA VARIÂNCIA PARA AMOSTRAS COMERCIAIS.

FONTE: O AUTOR (2013)

Nestes modelos criados linearmente para as amostras comerciais, percebe-se que os coeficientes de correlação obtiveram valores bem próximos uns dos outros (modelo equivalente à norma $R^2 = 0,774$, modelo incluindo biodiesel $R^2 = 0,784$, modelo com biodiesel e ponto de fulgor $R^2 = 0,788$ e modelo contendo biodiesel e enxofre $R^2 = 0,802$).

O modelo linear que contempla as variáveis D_{15} , T_{10} , T_{50} , T_{90} , BIO e S é aquele que apresentou a melhor correlação matemática para as amostras comerciais, porém forneceu a maior incerteza expandida que as demais predições.

Nestas amostras comerciais foram efetuadas também, a exemplo das amostras dopadas, correlações matemáticas por modelo quadrático com coeficientes lineares e predições de modelos não lineares tipo exponencial e de potência.

Os parâmetros estimados por Mínimos Quadrados para Modelo Quadrático com Coeficientes Lineares, conforme ASTM D4737 usando todos os pontos experimentais são apresentados na equação 29.

$$ICC = - 14250,103 + 32304,807 D_{15} - 0,274 T_{10} - 1,091 T_{50} + 6,078 T_{90} - 19468,591 D_{15}^2 + 0,0008 T_{10}^2 + 0,002 T_{50}^2 - 0,009 T_{90}^2 \quad (\text{equação 29})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,7815$

Teste F = 60,3422

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,9924

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 1,07$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel e teor de enxofre. Portanto a incerteza $U_{95\%}=2,15$ para o modelo proposto.

O modelo Quadrático inserindo o Biodiesel as demais variáveis com todos os pontos experimentais disponíveis é apresentado na equação 30.

$$ICC = - 14470,843 + 32757,103 D_{15} - 0,107 T_{10} - 1,378 T_{50} + 6,329 T_{90} + 1,552 BIO - 19733,189 D_{15}^2 + 0,0003 T_{10}^2 + 0,003 T_{50}^2 - 0,009 T_{90}^2 - 0,089 BIO^2 \quad (\text{equação 30})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,7925$

Teste F = 50,7872

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,9566

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 1,56$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel e teor de enxofre. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) $\pm 3,12$ para o modelo proposto (Principais definições constam no Anexo I).

Ao inserir as variáveis Biodiesel e Ponto de Fulgor no Modelo Quadrático, junto com as demais variáveis (D_{15} , T_{10} , T_{50} , T_{90}) gerou-se a equação 31.

$$ICC = - 15077,747 + 37996,431 D_{15} - 1,961 T_{10} - 0,341 T_{50} - 2,367 T_{90} - 20,320 BIO + 0,024 PF - 22858,020 D_{15}^2 + 0,004 T_{10}^2 + 0,0009 T_{50}^2 + 0,003 T_{90}^2 + 2,178 BIO^2 - 0,0002 PF^2 \quad (\text{equação 31})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,8138$

Teste F = 45,8997

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,8804

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 4,37$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel e teor de enxofre. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) $\pm 8,74$ para o modelo proposto.

Ao inserir a variável Biodiesel e teor de enxofre as demais variáveis no modelo quadrático obtém-se a equação 32.

$$\begin{aligned} ICC = & - 37995,309 + 86998,374 D_{15} - 3,071 T_{10} - 3,032 T_{50} + 14,323 T_{90} + \\ & 0,781 BIO + 0,041 S - 52137,673 D_{15}^2 + 0,007 T_{10}^2 + 0,005 T_{50}^2 - 0,021 T_{90}^2 + \\ & 0,028 BIO^2 - 0,0001 S^2 \end{aligned} \quad (\text{equação 32})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,8123$

Teste F = 45,8111

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,9318

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 1,49$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel e teor de enxofre. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) $\pm 2,98$ para o modelo proposto.

Os parâmetros utilizados satisfazem todos os modelos quadráticos com coeficientes lineares onde o $F_{\text{teórico}} > F_{\text{calculado}}$.

Os valores de “p” obtidos para o modelo foram inferiores ao nível de significância ($p < 0,05$), o que permitiu a rejeição da hipótese de igualdade.

Conforme foi realizado para as amostras dopadas, para as amostras comerciais foram desenvolvidos também modelos não lineares tipo exponencial e de potência. As tabelas com os resultados de todas as predições não lineares encontram-se no Anexo IV.

Os melhores resultados das predições não lineares com os diferentes métodos serão apresentados a seguir na tabela 4.3.

O modelo não linear exponencial e de potência com as variáveis D, T_{10} , T_{50} e T_{90} não apresentaram aumentos significativos nos valores dos coeficientes

de correlação em relação aos modelos lineares, deste modo, não serão detalhados.

Foram feitos modelos não lineares com adição de diferentes parâmetros:

- A) inserindo a variável enxofre;
- B) teor de biodiesel;
- C) Biodiesel e Ponto de Fulgor e
- D) Biodiesel e teor de enxofre.

TABELA 4.3 - RESULTADOS DO MODELO NÃO LINEAR TIPO EXPONENCIAL E DE POTÊNCIA

Modelo Exponencial							
Conjunto de amostras	Variáveis	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ e T ₉₀	BFGS	0,805	69,43	0,921	0,752	0,879
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ e S	LEVENBERG-MARQUARDT	0,816	58,83	0,882	0,722	0,915
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ e BIO	BFGS	0,817	58,78	0,883	0,735	0,882
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ , BIO e PF	SIMPLEX	0,821	49,57	0,876	0,729	0,880
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ , BIO e S	SIMPLEX	0,824	50,60	0,862	0,710	0,924
Modelo de Potência							
Conjunto de amostras	Variáveis	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ e T ₉₀	SIMPLEX	0,804	68,93	0,927	0,760	0,945
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ e S	SIMPLEX	0,819	59,88	0,869	0,717	0,910
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ e BIO	SIMPLEX	0,815	65,12	0,884	0,742	0,944
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ , BIO e PF	SIMPLEX	0,807	55,38	0,927	0,755	0,944
todas	D, T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ , BIO e S	SIMPLEX	0,809	55,86	0,920	0,746	0,934

FONTE: AUTOR (2013).

Os melhores resultados destes modelos não lineares (melhor coeficiente de correlação) estão dispostos na forma de equação bem com seus respectivos parâmetros estatísticos.

O modelo da equação 33 apresenta os parâmetros não lineares tipo exponencial estimados utilizando o método LEVENBERG- MARQUARDT para todas as amostras S50 com o ENXOFRE (A).

$$\begin{aligned} ICC = & + 9858,41385 - 6,82509T_{10A} + 13,76499T_{50A} - 117,52284T_{90A} - \\ & 9250,35115D_{15A} + 3,32933S_N + 4,27260 \times 10^{-8} \exp[+8,19968 (T_{10A})] - 917,81334 \\ & \exp.[-3,09466 (T_{50A})] - 21137,23522 \exp.[-1,64843 (T_{90A})] - 165506,78504 \\ & \exp.[+5,5341 (D_{15A})] - 0,00096 \exp.[+14,78419S_N] \end{aligned} \quad (\text{equação 33})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,81675$

Teste F = 58,8326

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,882294

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 1,00$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel e teor de enxofre. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) $\pm 2,00$ para o modelo proposto.

Na equação 34 os parâmetros foram estimados usando SIMPLEX Nelder-Mead em Modelo de Potência com Enxofre com todos os pontos experimentais disponíveis.

$$\begin{aligned} ICC = & +12107,14881 - 7,01256 T_{10A} + 12,24268T_{50A} - 68,73929T_{90A} - \\ & 10868,03933D_{15A} + 2,46411S_N + 5,95772 \times 10^{-7} (T_{10A})^{+19,43622} + 0,00018 \\ & (T_{50A})^{+8,23593} - 4200832,27650 (T_{90A})^{-9,74418} - 1526,05469 (D_{15A})^{+3,24353} - \\ & 15160,96677 (S_N)^{+14,04238} \end{aligned} \quad (\text{equação 34})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,819393$

Teste F = 59,8867

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,869569

Onde:

$$T_{10A} = T_{10} / 100$$

$$T_{50A} = T_{50} / 100$$

$$T_{90A} = T_{90} / 100$$

$$D_{15A} = D_{15} / 1000$$

$$S_N = S / 100$$

T_{10} = temperatura na qual 10% da amostra foi recuperada (°C)

T_{50} = temperatura na qual 50% da amostra foi recuperada (°C)

T_{90} = temperatura na qual 90% da amostra foi recuperada (°C)

D_{15} = densidade a 15 °C, obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20 °C.

S = concentração de enxofre em ppm.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 0,94$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel e teor de enxofre. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) $\pm 1,87$ para o modelo proposto.

Utilizando o método BFGS, os parâmetros não lineares tipo exponencial estimados utilizando todas as amostras S50 com a inserção do BIODIESEL (B) são apresentados na equação 35.

$$\begin{aligned} ICC = & + 73333,606 - 5,200T_{10A} + 5,441T_{50A} - 400,106T_{90A} + 66986,292 \\ & D_{15A} + 484,939 BION + 1,662 \times 10^8 \exp[+8,533 (T_{10A})] + 0,100 \exp.[+ 1,481 \\ & (T_{50A})] - 4023,223 \exp.[-0,409 (T_{90A})] - 81163,139 \exp.[+0,5341 (D_{15A})] - \\ & 384,480 \exp.[BION] \end{aligned} \quad (\text{equação 35})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,8166$

Teste F = 58,7796

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,8829

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 0,92$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel e teor de enxofre. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) $\pm 1,84$ para o modelo proposto.

Já utilizando o método SIMPLEX Nelder-Mead o Modelo de Potência com Biodiesel com todos os pontos experimentais disponíveis é o da equação 36.

$$\begin{aligned}
 ICC = & - 56995,862 - 27,164T_{10A} - 179,797T_{50A} - 569,619T_{90A} - \\
 & 87239,112D_{15A} + 83,462 BIO_N + 0,014 (T_{10A})^{+8,534} + 80,642 (T_{50A})^{+1,481} - \\
 & 7941,152 (T_{90A})^{-0,409} + 150578,899 (D_{15A})^{+0,531} \quad (\text{equação 36})
 \end{aligned}$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,81505$

Teste F = 65,1225

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,8838

Onde:

$$T_{10A} = T_{10} / 100$$

$$T_{50A} = T_{50} / 100$$

$$T_{90A} = T_{90} / 100$$

$$D_{15A} = D_{15} / 1000$$

$$BIO_N = BIO / 100$$

T_{10} = temperatura na qual 10% da amostra foi recuperada (°C)

T_{50} = temperatura na qual 50% da amostra foi recuperada (°C)

T_{90} = temperatura na qual 90% da amostra foi recuperada (°C)

D_{15} = densidade a 15 °C, obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20 °C.

BIO = concentração de biodiesel em %v/v.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 1,12$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) $\pm 2,25$ para o modelo proposto.

Na equação 37 os parâmetros não lineares tipo exponencial estimados utilizando o método SIMPLEX Nelder-Mead para todas as amostras S50 com a inserção do BIODIESEL e PONTO DE FULGOR (C) apresentou R^2 de 0,82.

$$\begin{aligned}
 ICC = & + 196656,080 - 8,753 T_{10A} - 25,945 T_{50A} + 3084,383 T_{90A} + 88175,635 \\
 & D_{15A} - 19,816 PF_N - 5477,989 BIO_N + 8.321 \times 10^{-8} \exp.[+7,897 (T_{10A})] + 69,241 \\
 & \exp.[+0,277 (T_{50A})] - 49099,675 \exp.[+0,052 (T_{90A})] - 164331,869 \exp.[+0,389 \\
 & (D_{15A})] - 43,635 \exp.[- 0,828 PF_N] + 5299,782 \exp.[BIO_N] \quad (\text{equação 37})
 \end{aligned}$$

Teste F = 49,5768

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,8767

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 2,99$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel e ponto de fulgor. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) $\pm 5,98$ para o modelo proposto.

Os parâmetros estimados usando SIMPLEX Nelder-Mead em Modelo de Potência com BIODIESEL e PONTO DE FULGOR com todos os pontos experimentais disponíveis, podem ser analisados na equação 38. Notá-se que todas as potências deste modelo apresentaram valor muito próximo a 1.

$$\begin{aligned} \text{ICC} = & - 858,871 - 166260712,084 T_{10A} - 102488653,847 T_{50A} + \\ & 8352951976,654 T_{90A} - 298,520 D_{15A} + 1771368,810 PF_N + 61,395 BIO_N + \\ & 166260447,987 (T_{10A})^{+1,0000009} + 102488495,623 (T_{50A})^{+1,0000008} - \\ & 8352950895,002 (T_{90A})^{+1,00000006} - 1771365,440 (PF_N)^{+1,0000002} \end{aligned} \quad (\text{equação 38})$$

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,8075$

Teste F = 55,3827

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,9266

Onde:

$$T_{10A} = T_{10} / 100$$

$$T_{50A} = T_{50} / 100$$

$$T_{90A} = T_{90} / 100$$

$$D_{15A} = D_{15} / 1000$$

$$BIO_N = BIO / 100$$

$$PF_N = PF / 100$$

T_{10} = temperatura na qual 10% da amostra foi recuperada ($^{\circ}\text{C}$)

T_{50} = temperatura na qual 50% da amostra foi recuperada ($^{\circ}\text{C}$)

T_{90} = temperatura na qual 90% da amostra foi recuperada ($^{\circ}\text{C}$)

D_{15} = densidade a 15°C , obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20°C .

PF = ponto de fulgor ($^{\circ}\text{C}$).

BIO = concentração de biodiesel em %v/v.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 2,76$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel e teor de enxofre. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) $\pm 5,52$ para o modelo proposto.

Com a inserção do BIODIESEL e ENXOFRE (D) os parâmetros não lineares tipo exponencial estimados utilizando o método SIMPLEX Nelder-Mead para todas as amostras S50 são apresentados na equação 39.

$$\begin{aligned} ICC = & + 6569099,137 - 14,219T_{10A} - 3,108T_{50A} + 17466,642 T_{90A} + 545614,774 \\ & D_{15A} + 5,130 S_N - 1935,375 BIO_N + 8,300 \times 10^{-6} \exp[+6,060 (T_{10A})] + 1,035 \\ & \exp.[+ 1,023 (T_{50A})] - 1402321,962 \exp.[+0,012 (T_{90A})] - 5187700,274 \\ & \exp.[+0,097 (D_{15A})] - 0,101 \exp.[+5,367S_N] + 1946,043 \exp.[BIO_N] \end{aligned}$$

(equação 39)

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,8237$

Teste F = 50,6021

Parâmetro p do teste F = 0

Estimativa da variância do erro = 0,8621

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 5,15$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel e teor de enxofre. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) $\pm 10,30$ para o modelo proposto.

Novamente utilizando o método SIMPLEX Nelder-Mead em Modelo de Potência com Biodiesel com todos os pontos experimentais disponíveis (equação 40), notá-se que todas as potências deste modelo apresentaram valor muito próximo a 1.

$$\begin{aligned} ICC = & - 755,746 - 78563916,854 T_{10A} - 48503112,435 T_{50A} + 6075562681,412 \\ & T_{90A} - 315,987 D_{15A} + 2697348,021 S_N + 105,570 BIO_N + 78563666,172 (T_{10A}) \\ & ^{+1,0000002} + 48502952,298 (T_{50A}) ^{+1,0000002} - 6075561666,015 (T_{90A}) ^{+1,00000007} - \\ & 2697347,164 (S_N) ^{+1,00000008} \end{aligned}$$

(equação 40)

Coeficiente de correlação $R^2 = 0,8089$

Teste F = 55,8555

Parâmetro p do teste $F = 0$

Estimativa da variância do erro = 0,9203

Onde:

$$T_{10A} = T_{10} / 100$$

$$T_{50A} = T_{50} / 100$$

$$T_{90A} = T_{90} / 100$$

$$D_{15A} = D_{15} / 1000$$

$$S_N = S / 100$$

$$BIO_N = BIO / 100$$

T_{10} = temperatura na qual 10% da amostra foi recuperada (°C)

T_{50} = temperatura na qual 50% da amostra foi recuperada (°C)

T_{90} = temperatura na qual 90% da amostra foi recuperada (°C)

D_{15} = densidade a 15° C, obtida por correção em software específico a partir da densidade a 20 °C.

S = concentração de enxofre em ppm.

BIO = concentração de biodiesel em %v/v.

A incerteza da correlação desenvolvida foi estabelecida a partir das incertezas expandidas dos ensaios envolvidos na predição e o seu valor é de $\pm 6,27$ unidades para o ICC para o modelo com a adição de biodiesel e teor de enxofre. Portanto, a incerteza expandida ($U_{95\%}$) $\pm 12,54$ para o modelo proposto.

As representações gráficas são do modelo tipo exponencial utilizando o método Simplex ao qual foram inseridas as variáveis teor de biodiesel e teor de enxofre as demais (T_{10} , T_{50} , T_{90} e D_{15}), pois, este apresentou o melhor coeficiente de correlação e atendeu a todos os parâmetros de hipótese.

A figura 4.36 mostra a previsão do modelo criado (treino), a validação comparando com os resultados de teste e os valores obtidos pela equação da norma ASTM D4737 para o modelo não linear de potência incluindo a variável biodiesel e enxofre, que apresentou o melhor coeficiente de correlação.

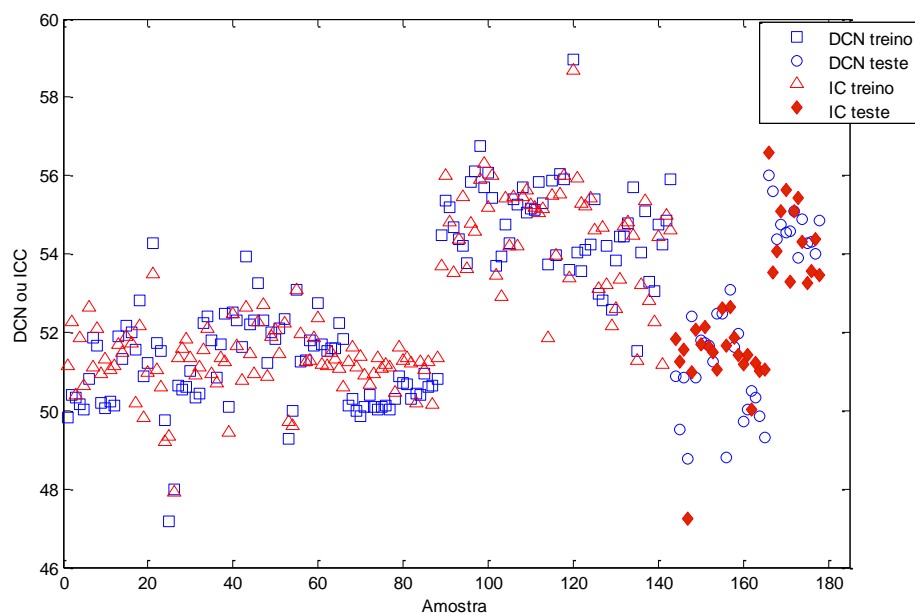


FIGURA 4.36 – COMPARAÇÃO ENTRE MODELO CRIADO, VALIDAÇÃO E NORMA ASTM D4737.

FONTE: O AUTOR (2013)

Os valores de Índice de cetano calculado (ICC) gerado pelo modelo (proposto e ASTM) versus a medida de número de cetano (DCN) são demonstrados na figura 4.37.

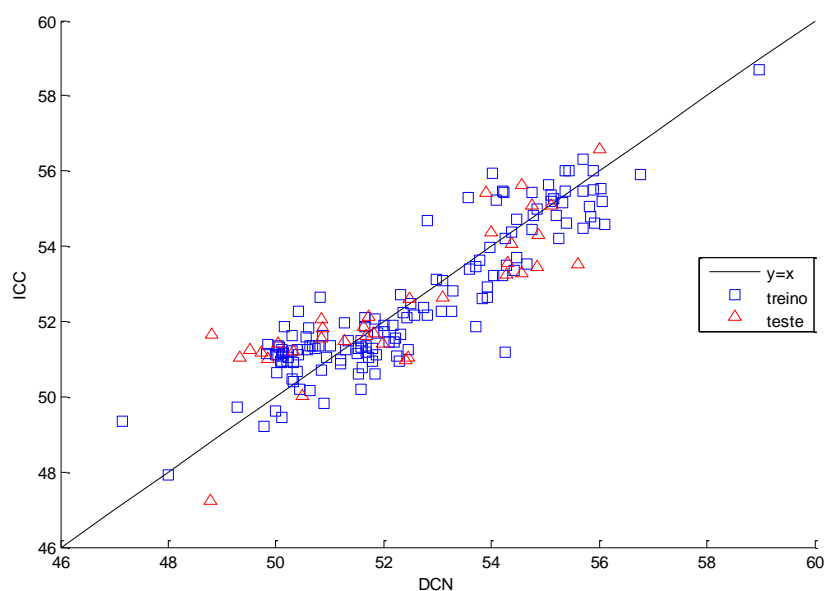


FIGURA 4.37 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DCN E ICC.

FONTE: O AUTOR (2013)

A figura 4.38 mostra a variação dos erros das amostras e na sequência os seus respectivos valores.

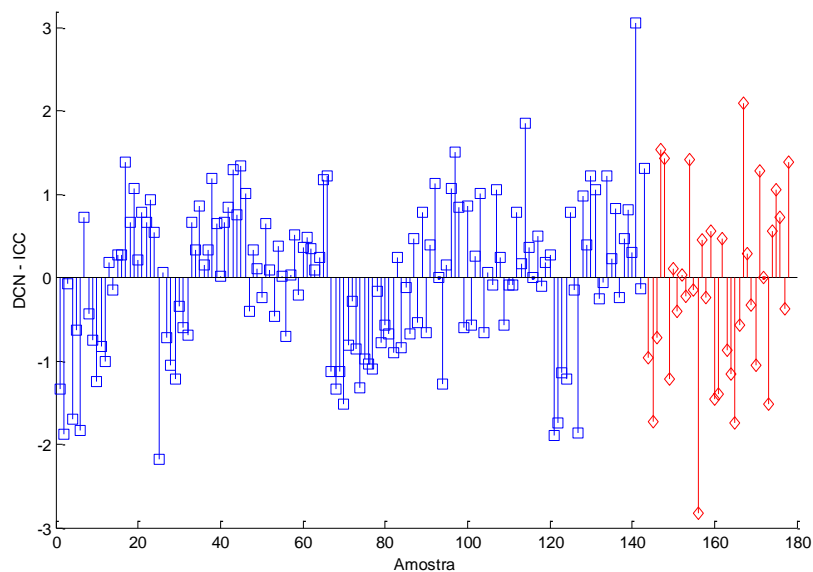


FIGURA 4.38 – ERRO DO MODELO PROPOSTO E DO TESTE (VALIDAÇÃO) PARA AMOSTRAS COMERCIAIS.

FONTE: O AUTOR (2013)

Erro médio por ponto no ajuste do Modelo 0,711

Erro quadrado médio por ponto no ajuste do Modelo 0,784

Erro médio por ponto no teste do Modelo 0,924

Erro quadrado médio por ponto no teste do Modelo 1,274

A figura 4.39 demonstra o resíduo do modelo proposto e sua variância.

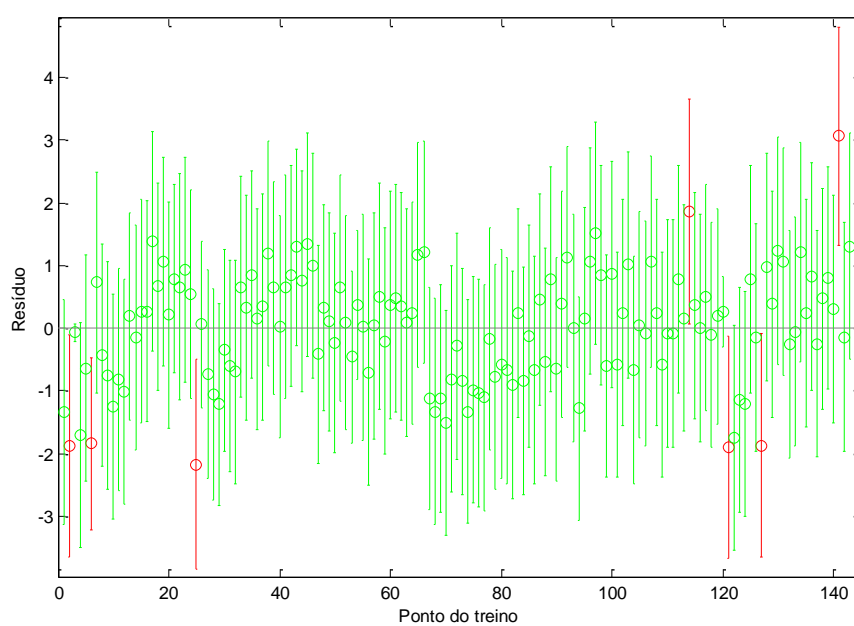


FIGURA 4.39 – RESÍDUO DO MODELO PROPOSTO COM SUA VARIÂNCIA PARA AMOSTRAS COMERCIAIS.

FONTE: O AUTOR (2013)

As equações não lineares obtiveram praticamente os mesmos resultados para as predições dos modelos lineares e quadráticas com coeficientes lineares. Isto pode ser justificado devido a pequena variação nos valores de teor de biodiesel e de enxofre determinados pela ANP para as amostras comerciais (ANP 65/11, 5% em volume para o Biodiesel e 50 ppm de Enxofre para o ano de 2012, atualmente 10 ppm em 2013).

O resultado que mais contribuiu ao estudo foi a predição que possui as variáveis D_{15} , T_{10} , T_{50} , T_{90} , teor de Biodiesel e Ponto de Fulgor, pois o Ponto de Fulgor é uma propriedade que sofre diretamente com a influência do teor de enxofre.

5. CONCLUSÕES

As propriedades físico-químicas do óleo diesel mudaram com a redução do teor de enxofre. Além do enxofre, a massa específica também teve seu valor diminuído. Outras propriedades como: frações de destilação, ponto de fulgor e número de cetano derivado obtiveram aumento em seus resultados.

A elevação do DCN e ICC observada é resultante do hidrotratamento acompanhado de certo nível do hidrocraqueamento pelo qual o combustível passou, alterando desta forma a composição natural do óleo diesel.

A influência de aditivos no número de cetano ficou irrelevante no atual panorama. Na mistura comercial do óleo diesel e biodiesel (com concentração de 5% v/v), percebe-se um desvio no cálculo do Índice de cetano, mas para percentuais maiores a variação é mais significativa.

Com a previsão de aumento nas concentrações de biodiesel ao óleo diesel fazem-se necessárias predições que o contemplem no cálculo do ICC. Outro parâmetro significativo ao modelo foi a inserção do Ponto de Fulgor juntamente com o Biodiesel.

Os modelos matemáticos lineares não são adequados para a predição do Índice de Cetano Calculado na atualidade. Os Modelos quadráticos com coeficientes lineares e modelos não lineares tipo exponencial e de potência obtiveram os melhores resultados na modelagem. Cabe resaltar que o modelo quadrático com coeficientes lineares devido a sua baixa complexidade de execução apresenta-se como uma ótima opção de correlação na determinação do índice de qualidade do óleo diesel no momento.

Outro ponto relevante é que o aumento na quantidade de amostras analisadas utilizadas nas predições, a exemplo dos modelos abordados em literatura, contribui para melhora nos coeficientes da correlação matemática.

Neste trabalho o melhor modelo matemático do ponto de vista de Incerteza Expandida foi o modelo quadrático com coeficientes lineares utilizando as variáveis D_{15} , T_{10} , T_{50} , T_{90} , BIO e S. Este modelo apresentou um coeficiente de determinação de 0,812 e a incerteza expandida com um intervalo de confiança de 95% de $\pm 2,98$ nas amostras comercializadas no Estado do Paraná de Janeiro a Agosto de 2012.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos estudos realizados, surgiram aspectos muito importantes que devem ser trabalhados no futuro. O óleo diesel estudado no presente trabalho é representativo apenas para o Estado do Paraná, mas o trabalho pode ser estendido para outros combustíveis oriundos de outras regiões, e avaliar se o mesmo comportamento se repete para outras matrizes.

A sugestão mais importante é formar um grupo interlaboratorial para desenvolver uma equação mais robusta para substituir as normas vigentes para o ICC. Esta nova norma irá representar muito melhor o óleo diesel de todo o território brasileiro.

Também é interessante refazer os experimentos de Watson e Nelson com misturas de diferentes hidrocarbonetos (alifáticos, olefínicos, cíclicos e aromáticos), diferentes matrizes de combustíveis analisá-las por infravermelho e compará-las com o IQT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT IBP MB 229 Método de Ensaio para Determinação do Ponto de Anilina e do Ponto de Anilina Misto de Produtos de Petróleo e Hidrocarbonetos Solventes.

AGARWAL, A.K. – **Progress in Energy and Combustion**, Science 33, 233-271, 2007.

ASTM D 396 Standard Specification for Fuel Oils ¹

ASTM D 611 Standard Test Methods for Aniline Point and Mixed Aniline Point of Petroleum Products and Hydrocarbon Solvents.

ASTM D 613 Cetane Number Diesel

ASTM D 975 Specification for Diesel Fuel Oils ²

ASTM D 976 Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels

ASTM D 4737 Calculated Cetane Index by Four Variable Equation

ASTM D 6890 Standard Test Method for determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

BARBETA, P. A.; REIS, M. M.; BORNIA, A. C. – **Estatística para Cursos de Engenharia e Informática**. 2ª ed. São Paulo: Editora Atlas S.A, 2009.

BARROS, A.A.C. – **Estudo da Viabilidade da Produção de Biocombustíveis Leves a partir do Biodiesel: Análise Experimental e Numérica**. Dynamis revista tecno-científica. n° 2, v.13, p.7-11, 2009.

BASU, B.; KAPUR, G. S.; SARPAL, A. S.; MEUSINGER, R. – **A Neural Network Approach to the Prediction of Cetane Number of Diesel Fuels Using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy**. Energy & Fuels. . v.17, p.1570-1575, 2003.

BEZAIRE, N.; WADUMESTHRIGE, K.; SIMON NG,K.Y;SALLEY, S.O. – **Limitations of the Use of Cetane Index for Alternative Compression Ignition Engine Fuels**. Energy Fuel. v.89, p.3807-3813, 2010

CAMPOS, A.C.; EPAMINONDAS, L. – **Petróleo e Derivados** – JR Editora Técnica Ltda. Rio de Janeiro, 1989.

CETESB. – **Combustíveis – Emissão Veicular, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**, São Paulo. Disponível em:
<<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Emiss%C3%A3o-Ve%C3%ADcular/13-Combust%C3%ADveis>. Acesso em 12/01/13.

CNT; – **Os Impactos da má Qualidade do Brasileiro Óleo Diesel, Despoluir** – Programa Ambiental do Transporte. Brasília, 2012.

FARAH, M. A., – *APOSTILA MÓDULO COMBUSTÍVEIS*, – **Programa Brasileiro de Formação em Motores e Combustíveis**. RH/UP/ECTAB, 2006.

GARRETT, T.K. – **Automotive Fuels and Fuel Systems**. Vol.2: Diesel, London, 1991.

GARY, J.H – **Petroleum Refining** – Technology and Economics – 4^a ed., Colorado School of Mines, 2001.

GOSH, P; JAFFE, S.B. – **Detailed Composition-Based Model for Predicting the Cetane Number of Diesel Fuels**. Ind. Eng. Chem. Res. v. 45, p.346-351, 2006.

GOSH, P. – **Predicting the Effect of Cetane Improvers on Diesel Fuels**. Energy & Fuels. v.22, p.1073-1079, 2008.

GULDER, O. M., GLAVINCEVSKI, B. AND BURTON, G. F. – **Ignition Quality Rating Methods for Diesel Fuels - A Critical Appraisal**. SAE 852080, 1985.

GULDER, O. M., BURTON, G. F. AND WHYTE, R. B. . – **NRCC Cetane Index-L: An Improved Cetane Number Predictor**, SAE 861519, 1986.

GULDER, O. L.; GLAVINCEVSKI, B.; KALLOO, N. N. – **A Rapid Cetane Number Prediction Method for Petroleum Liquids and Pure Hydrocarbons Using Proton NMR**. SAE Tech. Pap. Ser. No. 892073, 1989.

HIGGINS, B.; SIEBERS, D; MUELLER, C. – **Effects of 2-Ethylhexyl Nitrate on Diesel-Spray Process**. Sandia National Laboratory, Canada, 1998.

INGHAM, M. C., BERT, J. A. AND PAINTER, L. J. ‘**Improved Predictive Equations for Cetane Number**’, SAE 860250, 1986

KNOTHE, G.; MATHEAUS, A.C.; RYAN, T.W. – **Cetane Numbers of Branched and Straight Chain Fatty Esters Determined in a Ignition Quality Testers**. Energy Fuel. v.82, p.971-975, 2003.

KNOTHE, G. – **Designer Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties**. Energy & Fuels. . v.22, p.1358-1364, 2008.

LADOMMATOS, N.; GOACHER, J. – **Equations for Predicting the Cetane Number of Diesel Fuels from their Physical Properties**. Fuel, v.74 (7), p.1083, 1995.

LIMA, A. E. A; **Avaliação e Comparação do Número de Cetano Obtido por Métodos Alternativos (Normalizados e não- Normalizados) – Uma Análise Estatística**. 65f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

MA, F HANNA, M.A. – **Biodiesel Production: A Review**. Bioresource Technology, Oxford, v.70, n.1, p.1-15, October, 1999.

MACAUD, M.; MILENKOVIC, A.; SCHULZ, E.; LEMAIRE, M.; VRINAT, M. – **Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes: Evidence of Highly unreactive Aromatic Sulfur Compounds**. J. Catal., vol. 193, p. 255-263, 2000.

MAIA, S. F. **Avaliação do Modelo de Regressão**. Apostila de Economia, Cap. 3 e 5 Centro de Estudos Socioeconômicos, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2004.

MALAMAN, C. S.; MARQUES, A. P. S.; TACHIBANA, V. M.; AMORIM, A. **Elaboração de Planta de Valores Genéricos a partir de Distintos Modelos de Regressão Linear Múltipla**. Pernambuco: IV Simpósio Brasileiro de Ciências Geodésicas e Tecnologias da Geoinformação, p.1-9, 06 a 09 de maio 2012.

MARTINS, J. – **“Motores de Combustão Interna”**, (ISBN: 972-98726-8-6) Publindústria, Porto, 2005.

NELSON, W. – **Petroleum Refinery Engineering**. 4. ed.McGraw-Hill, p. 9, 1958.

NORONHA, J.L. **Procedimentos de Cálculo de Incerteza de Medição em Medições Diretas e Indiretas**. Departamento de Engenharia de Produção, Escola Federal de Engenharia de Itajubá – EFEL, Itajubá, 2001.

PASSONI, L.C. – **Oxidação Catalítica Direta de Benzeno a Fenol Utilizando Paládio e Heteropoliácido**. 89 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1998.

POLCK, D. G. – **Estudo Cinético da Hidrodessulfurização Profunda de Dibenzotiofeno e 4,6-Dimetildibenzotiofeno**. 122f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

RAMADHAS, A.S., JAYARAJ, S., MURALEEDHARAN, – **Use of Vegetable Oils as I.C. Engine Fuels – A Review**. Renewable Energy, v. 29, p. 727-742, 2003

RAMADHAS, A.S.; JAYAARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C.; PADMAKUMARI, K. –**Artificial Neural Networks Used for the Prediction of the Cetane Number of Biodiesel**. Renewable Energy. v.31, p.2524-2533, 2006.

RAND, S.J.; – **Significance of Tests for Petroleum Products**. ASTM International - 7^a ed., West Conshohocken, PA, 2003.

RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012.

RESOLUÇÃO ANP Nº 63, DE 7.12.2011 - DOU 8.12.2011 – RET. DOU 19.12.2011.

RESOLUÇÃO ANP Nº 65, DE 9.12.2011 - DOU 12.12.2011.

SHIGEAKI, T.; TAKESHI, K.; MASAYUKI, Y. – **Method and Instrument for Measuring Cetane Value or Cetane Index**. JP Patent 03-100463, 1989)

SIGMA-ALDRICH. Disponível em : sigma-aldrich.com
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=Product%20Name&term=2-Ethyltoluene&lang=pt®ion=BR&focus=product&N=220003048+219853075+219853286&mode=mode%20matchpartialmax>. Acesso em 28.01.2013.

SONG,C;HSU, C.S; MOCHIDA, I. – **Chemistry of Diesel Fuels**, Ed. Taylor & Francis, p.18-19, 2000.

SOUZA, T.B. – **Revisão da Equação de Cálculo de Índice de Cetano para as Características do Diesel Comercializado no Paraná**. 142f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia- PIPE, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

STEERE, D. E. ‘**Development of the Canadian General Standards Board (CGSB) cetane index**’, SAE 841344, 1984

TOTTEN, G. E.; WESTBROOK, S. R.;SHAH, R.J. **Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing**, ASTM International, West Conshocken, PA, vol. 1, p.116-119, 2003.

WATSON, K. M. AND NELSON, E. F. **Improved Method for Approximating Critical an Thermal Properties of Petroleum Fractions**. *Ind. Eng. Chem.* v.25, 880,1933.

YOUNG, H. D., **Method for Estimating Cetane Number**. Netherlands: 3rd World Petroleum Congress, May 28 - June 6, 1951.

ANEXOS:

ANEXO I - AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DA REGRESSÃO – CRITÉRIO ESTATÍSTICO

O Teste de F tem por finalidade testar o efeito conjunto das variáveis explicativas sobre a variável dependente. Isso significa verificar se pelo menos uma das variáveis explicativas do modelo exerce efetivamente influência sobre a variável dependente. No modelo simples a função do teste de F é a de testar a significância do efeito de X sobre o Y.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_p X_p + \varepsilon$$

onde Y é a variável dependente ou a variável de interesse; X1, X2,...,Xp são as variáveis independentes ou explicativas; β_0 , β_1 , β_2 ,..., β_p são os coeficientes da regressão ou regressores que representam o peso que cada variável explicativa têm na formação do valor Y, geralmente estimados pelo Método dos Mínimos Quadrados no qual se buscam aqueles que propiciam a menor soma dos quadrados dos resíduos.

Quando se emprega técnicas de análise de regressão para realizar uma predição com base em uma amostra de dados deve-se levar em conta as variáveis que caracterizam cada um dos objetos envolvidos na amostra. Assim, uma das dificuldades nesse tipo de análise é a escolha do conjunto de variáveis independentes que devem ser inseridas no modelo em questão e que vão descrever adequadamente a variável dependente. [MALAMAN, 2012]

Em geral o teste da significância global da regressão indica se a regressão como um todo faz sentido. Intuitivamente, representa um teste do próprio coeficiente de determinação (R^2).

O Objetivo é verificar se a estimação do modelo especificado gera uma equação consistente e em que medida os parâmetros estimados (β_0 e β_1) são desejáveis. [MAIA, 2000]

Teste do Ajustamento Global do Modelo de Regressão

Coeficiente de Determinação ou “Explicação”: (R^2) é a medida descritiva da qualidade do ajustamento do modelo. O objetivo desse indicador é saber se o modelo está se ajustando aos dados coletados. Em geral o modelo deve ajustar-se

aos dados para poder representá-los. Se o modelo se ajustar aos dados, as observações estarão próximas da reta de regressão.

$$\text{Soma do Quadrado Total (SQT)} = \text{Soma do Quadrado da Regressão (SQReg)} + \text{Soma dos Quadrado dos Resíduos (SQRes)}$$

$\text{Variação Total} = \text{Variação Explicada pela Variação de X} + \text{Variação Residual}$

Operação Simplificadora:

$$\frac{SQT}{SQT} = \frac{SQReg}{SQT} + \frac{SQRes}{SQT} \quad \rightarrow \quad 1 = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{Y})^2}{\sum (y_i - \bar{Y})^2} + \frac{\sum e_i^2}{\sum (y_i - \bar{Y})^2}$$

$$\frac{SQReg}{SQT} \rightarrow \text{Proporção explicada pela variável X}$$

$$1 = R^2 + \frac{SQRes}{SQT} \quad \rightarrow \quad R^2 = 1 - \frac{SQRes}{SQT}$$

Assim, $0 \leq R^2 \leq 1$ e indica o percentual de variação de Y explicada pelas variáveis independentes. Dito de outra forma, o coeficiente de determinação representa a proporção (ou porcentagem) da variação total em Y explicada pelo modelo de regressão. [BARBETTA, 2009]

Teste de Hipótese

O problema do teste de hipótese estatística pode ser exposto se uma dada observação ou descoberta é compatível ou não com alguma hipótese formulada? A palavra compatível, aqui, significa suficientemente próxima do valor admitido por uma hipótese para que não se rejeitem a hipótese formulada. Na estatística, a hipótese formulada é conhecida como *hipótese nula*, indicada por H_0 . A hipótese nula é testada com uma *hipótese alternativa*, indicada por H_1 .

A teoria do teste de hipótese se preocupa em desenvolver regras ou procedimentos para decidir se uma hipótese nula deve ser rejeitada ou não. Há duas abordagens, a intervalo de confiança e o teste de significância. Ambas pressupõem que a variável (estatística ou estimador) que esta sendo considerada tenha alguma distribuição de probabilidade e que o teste de hipótese faça declarações ou afirmações sobre o valor do parâmetro dessa distribuição.

A abordagem do teste de significância foi desenvolvida independentemente por Fisher e conjuntamente por Pearson e Neyman. Consiste em um procedimento pelo qual os resultados de uma amostra são usados para verificar a validade ou falsidade de uma hipótese nula. A decisão de aceitar ou rejeitar H_0 é tomado com base no valor da estatística do teste obtida com os dados disponíveis.

O intervalo de confiança fornecido pela estatística é conhecido como região de aceitação da hipótese nula e a região fora do intervalo de confiança é conhecida como região de rejeição da hipótese nula. Os limites de confiança são conhecidos como valores críticos.

No teste de significância diz-se que uma estatística é significativa se o valor da encontra na região crítica. Neste caso, a hipótese nula é rejeitada. Pelo mesmo motivo, diz-se que um teste é estatisticamente insignificante e o valor da estatística se encontra na região de aceitação. Nesta situação a hipótese nula não é rejeitada. Então, se um valor da estatística é alto, é um indício contra a hipótese nula. No entanto, para sabermos se um valor da estatística é alto ou não depende do valor tabelado da estatística.

Partindo do Modelo de Regressão: $Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{i1} + \beta_2 X_{i2} + \dots + e_i$

O Teste de F tem por finalidade testar o efeito conjunto das variáveis explicativas sobre a variável dependente. Isso significa verificar se pelo menos uma das variáveis explicativas do modelo exerce efetivamente influência sobre a variável dependente. No modelo simples a função do teste de F é a de testar a significância do efeito de X sobre o Y.

Em geral o teste da significância global da regressão indica se a regressão como um todo faz sentido. Intuitivamente, representa um teste do próprio coeficiente de determinação (R^2).

$$F = (SQ \text{ Me Reg}) / (SQ \text{ Me Res})$$

A decomposição da variação de Y é normalmente utilizada para a análise de variância. A análise de variância mostra as diversas relações no desenvolvimento de estatística de avaliação na estimação de modelos.

F não significativo implica dizer que não tem modelo (ou está errado). Caso *F seja significativo estatisticamente*, indica que a regressão como um todo faz sentido e, as variáveis explicativas influenciam (globalmente) a variável explicada.

Outro parâmetro estatístico abordado é o Erro-Padrão da Estimativa (S_e) que é uma medida de variabilidade da distribuição condicional de Y para valores fixos de X. Utilizam-se todos os resíduos da reta ajustada de regressão para calcular o erro-padrão, pois se supõe que todas as distribuições condicionais tenham a mesma variância. Serve como referência para a escolha do melhor modelo, isto é, melhor modelo é aquele que tem o menor erro-padrão (ou dito da mesma forma: a menor variância). [MAIA, 2004]

Representa uma medida que indica a diferença da observação média do grupo de uma amostra.

$$\text{Variância dos Erros: } \frac{\sum (Y_i - \hat{Y})^2}{n - k} = \frac{\sum e_i^2}{n - k} = S_{ei}^2$$

O Erro-Padrão da Estimativa: $S_{ei} = \sqrt{S_{ei}^2}$, onde:

n= número de experimentos e k = número de parâmetros

Os valores de “p” obtidos precisam ser inferiores ao nível de significância ($p < 0,05$), o que permite a rejeição da hipótese de igualdade.

Os valores do F teórico para um nível de significância de 95% para as diferentes predições Foram retiradas da tabela de Fisher-Snedecor e estão relacionadas abaixo:

$F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(5,25): 2,60
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(6,24): 2,50
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(7,23): 2,40
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(11,19): 2,308
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(13,17): 2,35
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(14,16): 2,37
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(15,15): 2,40
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(18,12): 2,56
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(5,177): 2,25
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(6,176): 2,14
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(7,175): 2,05
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(14,168): 1,73
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(15,167): 1,71
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(16,166): 1,68
 $F_{\text{TEÓRICO}}$ para F(19,163): 1,62

CALCULO DE INCERTEZA

A definição formal do GUM “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement” para “incerteza de medição” ressalta que a incerteza está relacionada a um valor, que é o resultado da medição, e não ao valor verdadeiro do mensurando, o qual na prática não é conhecido. A incerteza caracteriza uma faixa de dispersão ou intervalo, e não um valor pontual. Ela mede o grau de desconhecimento sobre aquilo que está sendo medido. Corresponde a uma faixa de valores que podem ser atribuídos fundamentadamente ao mensurando.

As fontes de incerteza de medição dos modelos propostos foram calculadas para os ensaios realizados com Óleo Diesel Comercial B(5) e as amostras dopadas são apresentadas a seguir:

- Incerteza Expandida da massa específica à 20 °C;
- Incerteza Expandida da fração T10 da destilação;
- Incerteza Expandida da fração T50 da destilação;
- Incerteza Expandida da fração T90 da destilação;
- Incerteza Expandida do Teor de Biodiesel;
- Incerteza Expandida do Ponto de Fulgor; e
- Incerteza Expandida do Teor de Enxofre,

Obs. Estas incertezas expandidas foram determinadas seguindo as orientações do GUM e atendendo aos requisitos da ABNT ISO 17025.

Incerteza Padronizada Combinada

Incerteza de Medição - Parâmetro associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos a um mensurando.

Incerteza Padrão Combinada (u_c) - Incerteza padrão resultante, obtida por meio da combinação de várias outras incertezas padrão, e será igual à raiz quadrada positiva da soma quadrática destas incertezas padrão, quando estas forem não correlacionadas entre si.

Incerteza Expandida (U) - Grandeza que define intervalo em torno do resultado de uma medição com o qual se espera abranger uma grande fração da distribuição dos valores que possam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando.

Grandezas Estatisticamente Independentes

Este item trata do caso onde todas as grandezas de entrada são independentes (grandezas de entrada não correlacionadas). A incerteza padronizada de y , onde y é a estimativa do mensurando Y e desta maneira o resultado da medição é obtido pela combinação apropriada de incertezas padrão das estimativas de entrada x_1, x_2, \dots, x_n .

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)}$$

Esta incerteza padronizada combinada da estimativa y é representada por $u_c(y)$.

A incerteza padronizada combinada $u_c(y)$, é a raiz quadrada positiva da variância combinada.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n u^2(x_i)}$$

Cada $u(i)$ é uma incerteza padronizada avaliada (avaliação Tipo A ou avaliação Tipo B). A incerteza padronizada combinada $u_c(y)$ é um desvio padrão estimado e caracteriza a dispersão dos valores que poderiam razoavelmente ser atribuídos ao mensurando Y .

Avaliação do tipo A - Método de avaliação da incerteza pela análise estatística de uma série de observações.

Avaliação do tipo B - Método de avaliação da incerteza por outros meios que não a análise estatística de uma série de observações.

A equação e sua correspondente para grandezas de entrada correlacionadas, equação, ambas as quais são baseadas numa aproximação da série de Taylor de primeira ordem de $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$, expressam o que é denominado no Guia de Expressão de Incerteza de Medição como a lei de propagação da incerteza.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) \quad \text{ou seja,} \quad 2 \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} S_{i-j}^2$$

As derivadas parciais $\partial f / \partial x_i$ são iguais a $\partial f / \partial X_i$ avaliadas para $X_i = x_i$.

Os valores assumidos por estas derivadas, frequentemente denominadas coeficientes de sensibilidade, descrevem como estimativa de saída y varia com alterações nos valores das estimativas de entrada x_1, x_2, \dots, x_N .

A incerteza de medição é expressa a partir de uma incerteza padronizada combinada, multiplicada por um fator de abrangência $k = 2$, com infinitos graus de liberdade efetivos, para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

[NORONHA, 2001]

Grandezas Estatisticamente Dependentes

Se algum dos X_i são significativamente correlacionados, as correlações devem ser levadas em consideração. Quando as grandezas de entrada são correlacionadas, a expressão apropriada para a variância combinada $u_c^2(y)$ associada com o resultado de uma medição é :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j)$$

onde x_i e x_j são as estimativas de X_i e X_j e $u(x_i, x_j) = u(x_j, x_i)$ é a covariância estimada associada com x_i e x_j

Grandezas Com Dependência Estatística Parcial

Há casos mais complexos onde as interações entre grandezas de entrada que compõem uma medição direta não podem ser realisticamente modeladas como sendo completamente estatisticamente dependentes e nem independentes. Pode haver dependência estatística parcial. A forma de quantificar a dependência estatística linear parcial é através do coeficiente de correlação linear entre cada par de grandezas de entrada envolvidas. Haverá dependência parcial se o coeficiente de correlação for um número não inteiro.

Combinação de grandezas estatisticamente dependentes e independentes

Será abordado o caso onde apenas combinações de grandezas de entrada estatisticamentedependentes e independentes são envolvidas. Sejam por exemplo as grandezas a , b e c onde sabe-se , *a priori* , que:

a e b são estatisticamente dependentes ($r(a,b) = 1$)

a e c e b e c são estatisticamente independentes entre si ($r(a,c) = 0$ e $r(b,c) = 0$)

A incerteza padronizada combinada da grandeza G dada por: $G = f(a, b, c)$ pode ser estimada por:

$$u^2(G) = \left(\frac{\partial f}{\partial a} u(a) + \frac{\partial f}{\partial b} u(b) \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial c} u(c) \right)^2$$

ANEXO II - RESULTADO DAS PREDIÇÕES NÃO LINEARES DAS AMOSTRAS CONFECCIONADAS

Serão apresentadas a seguir as tabelas com o resultado das equações não lineares inserindo diferentes variáveis independentes ao modelo utilizando os resultados da tabela 4.1.

RESULTADOS DO MODELO NÃO LINEAR EXPONENCIAL E DE POTÊNCIA VARIANDO D_{15} , T_{10} , T_{50} e T_{90} .

Modelo Exponencial							
Conjunt o de amostras	Método	R²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,8932	39,75	0,083	0,209	0,402	0,908
todas	DFP	0,8932	39,75	0,083	0,209	0,402	0,908
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,8932	39,75	0,083	0,209	0,402	0,908
todas	Gauss- Newton	0,8830	14,15	0,011	0,226	0,416	0,908
todas	Levenberg- Marquardt	0,8994	16,77	0,099	0,208	0,397	0,908
todas	SIMPLEX	0,904	17,66	0,094	0,206	0,396	0,908

Modelo de Potência							
Conjunt o de amostras	Método	R²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,8784	13,54	0,120	0,230	0,423	0,908
todas	DFP	0,8784	13,54	0,120	0,230	0,423	0,908
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,8784	13,54	0,120	0,230	0,423	0,908
todas	Gauss- Newton	0,8725	12,84	0,125	0,231	0,443	0,908
todas	Levenberg- Marquardt	0,8745	13,06	0,123	0,232	0,435	0,908
todas	SIMPLEX	0,8753	13,16	0,123	0,233	0,432	0,908

FONTE: AUTOR (2013).

Foram gerados modelos não lineares tipo exponencial e de potência, levou-se em consideração a inserção da variável Biodiesel para todas as amostras e para as amostras que continham teores de biodiesel diferentes de zero (retirando do modelo a aquelas amostras sem o Biodiesel).

RESULTADOS DO MODELO NÃO LINEAR EXPONENCIAL E DE POTÊNCIA COM BIODIESEL

Modelo Exponencial							
Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0.9048	16,91	0,091	0,200	0,334	0,905
todas	DFP	0.9021	16,38	0,093	0,203	0,368	0,905
todas	Steepest Descent	0.9061	17,16	0,090	0,200	0,337	0,905
todas	Gauss-Newton	0,9068	17,30	0,089	0,200	0,346	0,905
todas	Levenberg-Marquardt	0,9047	16,88	0,091	0,202	0,347	0,905
todas	Simplex	0,9085	17,66	0,087	0,200	0,357	0,905
Só com BX	BFGS	0,9514	17,13	0,055	0,123	0,318	0,890
Só com BX	DFP	0,9785	30,37	0,028	0,075	0,225	0,890
Só com BX	<i>Steepest Descent</i>	0,9785	30,37	0,028	0,075	0,225	0,890
Só com BX	Gauss-Newton	0,9785	30,37	0,028	0,075	0,225	0,890
Só com BX	Levenberg-Marquardt	0,9785	30,37	0,028	0,075	0,225	0,890
Só com BX	Simplex	0,9785	30,37	0,028	0,075	0,225	0,890
Modelo De Potência							
Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0.8990	13,35	0,103	0,208	0,338	0,905
todas	DFP	0.8990	13,35	0,103	0,208	0,338	0,905

todas	Steepest Descent	0.8990	13,35	0,103	0,208	0,338	0,905
todas	Gauss- Newton	0,7228	10,43	0,212	0,302	0,437	0,905
todas	Levenberg- Marquardt	0,8960	15,32	0,099	0,209	0,374	0,905
todas	Simplex	0,9103	15,233	0,091	0,199	0,354	0,905
Só com BX	BFGS	0,9785	30,38	0,028	0,075	0,225	0,890
Só com BX	DFP	0,9785	30,38	0,028	0,075	0,225	0,890
Só com BX	<i>Steepest Descent</i>	0,9785	30,38	0,028	0,075	0,225	0,890
Só com BX	Gauss- Newton	0,7363	5,58	0,208	0,264	0,537	0,890
Só com BX	Levenberg- Marquardt	0,9755	34,88	0,028	0,090	0,271	0,890
Só com BX	Simplex	0,9785	30,38	0,028	0,075	0,225	0,890

FONTE: AUTOR (2013).

Foram realizados também a predição não linear adicionado as variáveis independentes Biodiesel e Ponto de Fulgor juntamente com as demais variáveis.

**RESULTADOS MODELOS NÃO LINEARES EXPONENCIAL E DE POTÊNCIA
COM BIODIESEL e PONTO DE FULGOR PARA AS AMOSTRAS
CONFECCIONADAS**

Modelo Exponencial							
Conjunto de amostras	Método	R²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,946	19,16	0,066	0,153	0,339	0,908
todas	DFP	0,946	19,16	0,066	0,154	0,338	0,908
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,946	19,21	0,066	0,154	0,337	0,908
todas	Gauss- Newton	0,946	19,16	0,066	0,153	0,339	0,908
todas	Levenberg-Marquardt	0,946	19,16	0,066	0,153	0,339	0,908
todas	Simplex	0,946	19,16	0,066	0,153	0,339	0,908

Modelo de Potência							
Conjunto de amostras	Método	R²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,941	17,33	0,073	0,161	0,335	0,908
todas	DFP	0,941	17,33	0,073	0,161	0,335	0,908
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,941	17,33	0,073	0,161	0,335	0,908
todas	Gauss- Newton	0,941	17,33	0,073	0,161	0,335	0,908
todas	Levenberg-Marquardt	0,941	17,33	0,073	0,161	0,335	0,908
todas	Simplex	0,941	17,33	0,073	0,161	0,335	0,908

FONTE: AUTOR (2013).

ANEXO III - RESULTADO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL S50 COLETADAS DE JANEIRO A AGOSTO DE 2012.

Serão apresentadas a seguir as amostras coletadas pelo LACAUT para o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis - PMQC no estado do Paraná entre os meses de Janeiro a Agosto de 2012.

RESULTADO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL S50 COLETADAS DE JANEIRO A AGOSTO DE 2012.

Número da Amostra	Subárea	Cor	Aspecto	Cor ASTM	Ponto Fulgor	Teor (S)	%Biodiesel	T10%	T50%	T85%	T90%	Massa Específica	ICetano	DCN
1	1	1	Límpido e Isento de Impurezas - LII	-	65.5	0.0028	4.7	209.1	272.3	329.8	339.7	839.6	47.6	49.83
2	3	1.5	LII	-	63.5	0.0019	4.7	214.5	278.7	332.6	343.0	839.7	49.3	50.41
3	3	1.5	LII	-	64.5	0.0055	4.7	214.0	278.5	331.0	341.4	839.6	49.2	53.95
4	3	1	LII	-	28.5	0.0018	2.4	208.8	274.8	330.6	341.9	836.8	49.0	50.32
5	3	1.5	LII	-	63.5	0.0014	4.7	211.8	277.5	331.7	340.5	839.4	48.8	50.15
6	3	1.5	LII	-	66.5	0.0022	3.9	212.7	277.5	331.9	342.8	839.0	49.1	53.03
7	2	1	LII	-	65.5	0.0049	4.5	215.2	278.0	330.6	340.7	839.3	49.5	50.86
8	1	1.5	LII	-	62.5	0.0032	4.6	208.8	273.2	330.5	340.1	840.4	47.3	50.01
9	1	1.0	LII	-	65.5	0.0013	4.7	216.1	277.9	328.6	339.8	839.3	49.6	50.82
10	1	1.0	LII	-	64.5	0.0027	4.7	210.3	273	328.9	338.4	839.8	47.8	51.86
11	2	1.5	LII	-	68	0.0016	4.6	215.5	278.3	332.2	342.3	839.3	49.6	51.66
12	3	1.0	LII	-	66.5	0.0026	5	210.7	272.6	328.2	337.8	839.8	47.8	49.52
13	3	1.0	LII	-	64	0.0028	4.7	208.6	273.5	330	340	839.6	47.7	50.21
14	3	1.0	LII	-	66.5	0.0026	4.8	209.5	273	329.3	339.1	839.5	47.8	50.06
15	4	1.0	LII	-	60.5	0.0029	4.6	209.9	272.7	329	338.8	839.5	47.8	50.23
16	5	1.0	LII	-	66.5	0.0028	4.8	207.8	272.4	328.6	338.6	839.5	47.4	50.13
17	8	1.5	LII	-	59.5	0.003	4.7	211.8	274.2	328.7	338.1	839.1	48.5	50.84
18	1	1.5	LII	-	62.5	0.0021	4.8	214.6	267	328.3	338.4	836.9	50.8	51.88
19	4	1	LII	-	62.5	0.0042	4.7	210.6	276.3	330.8	340.4	840.5	50.2	51.33
20	4	1.5	LII	-	66.5	0.0037	4.8	213.4	281.3	333.3	342.9	841.5	50.8	52.16
21	4	1.5	LII	-	59.5	0.004	4.8	211.2	277.4	331.1	340.9	841	50.2	52.01
22	4	1	LII	-	54.5	0.0046	4.6	197.5	270.1	332.1	344.7	846.4	45.9	48.78

Número da Amostra	Subárea	Cor	Aspecto	Cor ASTM	Ponto Fulgor	Teor (S)	%Biodiesel	T10%	T50%	T85%	T90%	Massa Específica	ICetano	DCN
23	5	1.5	LII	-	59.5	0.0045	4.6	206.3	274.9	332	342.5	842.7	48.8	51.57
24	5	1.5	LII	-	62.5	0.0033	4.8	213.3	281.6	332.4	341.8	841.7	50.7	52.82
25	5	1.5	LII	-	57.5	0.004	4.6	205.7	274.1	331.8	342.5	843.1	48.4	50.88
26	5	1.5	LII	-	59.5	0.0045	4.7	208.6	275.5	330.6	340.7	841.3	49.5	51.2
27	2	2	LII	-	58.5	0.0016	4.7	208.1	284.2	332.5	341.5	843.8	49.6	52.4
28	2	1.5	LII	-	66.5	0.002	4.9	222.8	289.3	335.9	345	844.1	51.9	54.27
29	2	1.5	LII	-	63.5	0.0039	4.7	209.2	277.4	331.2	341.1	840.8	50.1	51.72
30	2	1.5	LII	-	61.5	0.0037	4.7	204.3	275.3	330.6	341.1	841.4	49	51.53
31	2	1.5	LII	-	54.5	0.0034	4.7	199.5	274.3	331.4	342.4	844.5	47.2	49.77
32	7	1.5	LII	-	62.5	0.0016	4.8	209.1	285.8	330.4	337.9	842	50.4	50.85
33	7	1.5	LII	-	42	0.0039	4.6	201	273.7	332	343.1	843.9	47.6	47.16
34	3	1	LII	-	51.5	0.0028	4.7	193.5	273	331.9	343.5	845.8	45.9	47.99
35	3	1.5	LII	-	62	0.0019	4.6	204.1	279.1	329.4	338	841	49.4	50.63
36	3	1.5	LII	-	38.5	0.0022	4.7	208.6	284.6	330.7	338.7	842.1	50.2	50.55
37	3	2	LII	-	62.5	0.0012	4.7	210.7	286.7	330.8	338.6	842.1	50.7	51.81
38	3	1.5	LII	-	59.5	0.0017	4.6	211.2	286.4	330.5	338.5	841.8	50.8	50.6
39	6	1.5	LII	-	62.5	0.0014	4.8	211.3	285.7	330.1	337.8	842	50.6	51
40	6	2	LII	-	60.5	0.0037	4.7	209.9	284.2	330.6	338	842.4	50.1	50.33
41	10	2,0	LII	-	64.5	0.0012	4.7	205.9	270.8	328.4	338.3	837.5	50,0	50.42
42	8	1,0	LII	-	66.5	0.0027	4.7	209.1	271.9	329.8	339.8	837.5	50.6	51.73
43	8	1,0	LII	-	57.5	0.0022	4.6	214.3	277,0	332.6	342.8	839.8	51.1	52.22
44	5	1,0	LII	-	68.5	0.0015	4.8	210.8	277.5	332.1	342.2	840,0	50.6	52.42
45	7	1,0	LII	-	65.5	0.0019	4.7	203.4	265.4	326.7	337,0	836.2	49.5	51.79
46	7	1,0	LII	-	60,0	0.002	4.7	203.9	268.4	328.8	339.9	838.5	49.2	50.85
47	7	1,0	LII	-	66.5	0.0014	4.8	210.6	274.2	331.8	341.8	839.3	50.5	51.67
48	7	1.5	LII	-	65.5	0.0036	4.8	209,0	278.1	330.8	340.6	840.9	50.1	51.68
49	1	1,0	LII	-	76.5	0.0027	4.9	240,0	297.3	340.9	350.7	848.3	53.5	57.78
50	4	1.5	LII	-	66.5	0.0028	4.8	208,0	270.9	328.5	338.4	837.5	50.3	52.46
51	4	1.5	LII	-	51.5	0.0026	4.7	198.6	268.6	330.1	341.4	842.9	47,0	50.1
52	3	1,0	LII	-	65.5	0.0013	4.7	213.8	277.2	330.7	340.6	838.8	51.3	52.51
53	3	1.5	LII	-	62.5	0.0026	4.7	206.8	270.5	329.5	339.8	838.2	49.9	51.26
54	3	1,0	LII	-	64.5	0.0028	4.6	212.8	279.5	332.3	342,0	841.1	50.7	52.31
55	2	1,0	LII	-	64.5	0.0025	4.6	206.8	268.7	329,0	339.1	837.5	49.9	51.61
56	2	1.5	LII	-	64.5	0.0017	4.8	221.1	288.7	335.2	344.3	844.1	51.6	53.93
57	2	1.5	LII	-	61.5	0.002	4.7	207.2	269.5	329.3	339.6	837.9	50,0	52.19
58	2	1.5	LII	-	61.5	0.0041	4.6	209,0	275,0	329.4	339.2	840.1	49.9	52.46

Número da Amostra	Subárea	Cor	Aspecto	Cor ASTM	Ponto Fulgor	Teor (S)	%Biodiesel	T10%	T50%	T85%	T90%	Massa Específica	ICetano	DCN
59	2	1.5	LII	-	59.5	0.0028	4.7	209.7	278.9	330.4	339.4	841.2	50,0	52.29
60	2	1.5	LII	-	67.5	0.0017	4.8	214.2	277.9	330.6	340.6	839.4	51.2	53.27
61	2	1.5	LII	-	65.5	0.0034	5,0	215.8	280.7	333,0	342.8	841.4	51.1	52.31
62	10	1.5	LII	-	64.5	0.0013	4.6	204.8	265.4	326.8	337,0	836.5	49.6	51.21
63	6	1.5	LII	-	69.5	0.0013	4.9	216,0	278.9	333,0	342.9	839.7	51.6	52.47
64	10	1.5	LII	-	63.5	0.0029	4.8	205.3	270.3	329.9	339.4	837.6	50,0	52.01
65	8	1,0	LII	-	68.5	0.0009	4.6	217.6	280.3	333.5	343.4	840.6	51.6	51.84
66	9	1.5	LII	-	67.5	0.0012	4.7	211.6	274.4	331,0	341.1	838.9	50.7	52.11
67	9	1,0	LII	-	69.5	0.0013	4.5	219.4	285.1	334.6	344.6	842.9	51.5	52.35
68	10	até 4	LII	-	42.5	0.0294	4.7	173.5	268.1	341.5	358.1	838.5	47,0	48.81
69	10	até 4	LII	-	41.5	0.0361	4.7	181.2	271.8	345.3	362.6	839,0	48.3	49.27
70	10	até 4	LII	-	40.5	0.0327	4.6	181.2	270,0	347,0	364.2	836.7	49.1	49.99
71	10	até 4	LII	-	40,0	0.0338	4.7	174.6	270.2	344.1	361.2	840.6	46.7	48.79
72	6	1.5	LII	-	63	0.0013	4.8	214	278	333	342.4	836.9	52.3	53.09
73	6	1.5	LII	-	64	0.0018	5	211.1	273.6	331.6	342	838.9	50.6	51.26
74	6	2	LII	-	65	0.0013	5	211	276.2	330	339.5	836.9	51.6	53.1
75	6	1.5	LII	-	62	0.0011	5	208.6	271.5	330.9	341	838.9	50	51.29
76	6	1.5	LII	-	60	0.001	4.9	209.1	272	331.2	341.1	838.6	50.3	51.8
77	8	2	LII	-	64	0.0014	5.1	210.9	273.5	331.3	341.2	838.9	50.5	51.66
78	8	1.5	LII	-	60	0.0013	5	209.5	274.4	332.2	342.1	837.5	51.1	52.74
79	8	1.5	LII	-	66	0.0016	4.9	211.8	274	332.1	342.2	838.9	50.8	51.63
80	9	1.5	LII	-	61.5	0.0012	5	208.4	271.2	330.6	340.4	838.9	49.9	51.68
81	9	1.5	LII	-	60.5	0.0012	5	209.5	271.8	329.6	339.2	838.9	50.1	51.51
82	9	1.5	LII	-	68	0.0013	5	209.3	272.7	331.5	341.3	839	50.2	51.59
83	9	1.5	LII	-	48.5	0.0012	4.8	208	271.7	332.5	343.4	838.6	50.3	51.58
84	7	1.5	LII	-	63.5	0.0013	5	209.5	272.5	331.1	341.1	839.1	50.2	51.98
85	7	1	LII	-	61	0.001	5	209.5	271.8	330.2	340.2	839.2	50	52.24
86	7	1.5	LII	-	62	0.0011	5	208.1	270.7	328.2	337.7	839.2	49.6	51.83
87	10	-	LII	Outra Cor	57	0.002	5.1	209.1	271.4	329.1	338.9	839.5	49.7	50.12
88	10	1.5	LII	-	60.5	0.0012	5	208.1	272.5	331.3	341	838.4	50.3	50.3
89	10	1.5	LII	-	60	0.0012	5	208.3	272.1	329.9	340	839.1	49.9	49.73
90	10	1.5	LII	-	62.5	0.0012	5	208.7	271.5	330.2	340	839.1	49.9	49.99
91	3	1.5	LII	-	63.5	0.0012	5.1	209.1	271.8	331	340.8	839.1	50	49.86
92	3	1.5	LII	-	61	0.0011	5	210.2	270.7	330.2	339.7	839.2	49.9	50.11
93	3	1.5	LII	-	63	0.0012	4.8	209.1	270.9	329.3	338.8	839	49.8	50.4
94	3	1.5	LII	-	64	0.0012	5.2	210.2	272.3	330.3	340	839.3	50.1	50.04

Número da Amostra	Subárea	Cor	Aspecto	Cor ASTM	Ponto Fulgor	Teor (S)	%Biodiesel	T10%	T50%	T85%	T90%	Massa Específica	ICetano	DCN
95	3	1.5	LII	-	60	0.0011	5	209.2	271.6	329.1	338.7	839.1	49.9	50.09
96	3	1.5	LII	-	60	0.0009	5	210.9	272.8	331.3	341.4	839.1	50.4	50.03
97	3	1.5	LII	-	63	0.0011	5	208.5	271.5	330.5	340.2	839.1	49.9	50.11
98	3	1.5	LII	-	60.5	0.0011	5	210.1	272	330.4	340	839.1	50.1	50.14
99	3	1.5	LII	-	65	0.001	5	210.4	271.3	328.2	337.9	840.7	49.3	50.49
100	3	1.5	LII	-	62.5	0.0011	5	209.3	271.7	331.2	340.6	839.2	50	50.03
101	3	1.5	LII	-	62.5	0.0012	4.5	208.1	270.4	330.6	340.4	838.9	49.8	50.29
102	4	1.5	LII	-	60.5	0.0021	5	208.1	272	330.7	340.7	839	50	50.86
103	4	1.5	LII	-	57	0.0012	5	207.2	271.8	330	339.8	838.7	49.9	50.72
104	4	1.5	LII	-	62	0.0012	5	209.5	272	330.2	340	839.1	50.1	50.33
105	4	1.5	LII	-	61	0.0012	5	206.9	271.2	330.9	341.2	838.7	49.9	50.67
106	4	1.5	LII	-	62.5	0.0013	5	209.4	271.4	330.8	340.5	839.1	50	50.31
107	5	1.5	LII	-	62.5	0.0019	5	211.5	271.5	327	336.7	840.8	49.3	50.44
108	5	1.5	LII	-	60.5	0.0012	5	206.8	271.2	330.4	340.5	838.8	49.8	50.4
109	5	1.5	LII	-	60.5	0.0012	5	208.6	270.8	329	339.1	838.9	49.8	49.84
110	2	1.5	LII	-	59.5	0.0013	5	203.3	269.4	329.1	339.1	838.5	49.2	50.93
111	2	1.5	LII	-	59	0.0013	4.9	207.7	271.4	331.1	340.9	838.7	50	50.59
112	2	1.5	LII	-	60.5	0.0012	5.2	207.8	270.2	326.8	336.4	840.2	49	50.63
113	2	1.5	LII	-	47	0.0017	4.9	207.2	270.6	330.2	340.1	838.4	49.9	50.8
114	2	1.5	LII	-	60	0.0013	5	210.1	271.5	329.1	338.6	839	50	49.32
115	6	-	LII	1.5	63.5	0.001	5.1	211.8	278.9	329.6	339.9	834.7	52.9	54.47
116	6	-	LII	1.5	63.5	0.001	5.1	220.5	284.2	333.3	343.4	832.2	55.7	55.36
117	6	-	LII	1.5	60.5	0.0011	5.1	216.6	281.5	331.3	341.3	833.6	54.3	55.2
118	10	-	LII	1.5	61.5	0.0012	5	208.4	278.7	330	339.8	834.5	52.6	54.67
119	6	-	LII	1.5	63.5	0.001	5.1	222.2	285.4	334.4	344.5	831.8	56.3	56.02
120	6	-	LII	1.5	61.5	0.0011	5.1	214	280.7	330.8	341.1	834	53.7	54.37
121	10	-	LII	1.5	61.5	0.0012	5.2	216.7	283.2	333.1	343.3	832.8	54.9	54.2
122	6	-	LII	1.5	62.5	0.0012	5.1	210.6	278.8	329.1	339.2	834.7	52.7	53.77
123	10	-	LII	1.5	62.5	0.0012	5.1	215.7	282	331.9	341.9	834.3	54	55.84
124	10	-	LII	1.5	63	0.0012	4.8	211.1	279.4	330.8	340.8	834.7	52.9	55.61
125	10	-	LII	1.5	63	0.0011	5	212.7	282	332.2	342.3	832.9	54.2	56.1
126	10	-	LII	1.5	51	0.0011	4.8	220.1	285.9	336.1	346.4	831.9	56.2	56.76
127	8	-	LII	1.5	64.5	0.001	5	221.9	284.9	334.1	344.5	832	56.1	55.7
128	8	-	LII	1.5	66.5	0.001	4.9	218.5	283.2	334.3	344.8	833.4	55	56.06
129	8	-	LII	1.5	61.5	0.0012	5	214.6	280.1	333.1	342.4	835.3	53.3	54.37
130	9	-	LII	1.5	63	0.0012	5	219.7	285.2	335.2	345.4	832.5	55.8	55.43

Número da Amostra	Subárea	Cor	Aspecto	Cor ASTM	Ponto Fulgor	Teor (S)	%Biodiesel	T10%	T50%	T85%	T90%	Massa Específica	ICetano	DCN
131	9	-	LII	1.5	66.5	0.0013	5	214.5	280.1	333	342.9	837.7	52.3	53.7
132	9	-	LII	1.5	65.5	0.0014	5	213.9	276.2	330.9	340.4	837	51.9	53.92
133	9	-	LII	1.5	61.5	0.0012	5	218.3	283.4	334.3	344.5	833.3	55	54.76
134	2	-	LII	1.5	60.5	0.0013	5	218	281.7	333.4	344	833.8	54.5	54.75
135	2	-	LII	1.5	63.5	0.0015	4.8	214.4	279.9	332	342.4	833.6	53.9	54.26
136	2	-	LII	1.5	59.5	0.0013	5.2	216.7	283.3	333.9	344.1	833.6	54.7	55.38
137	2	-	LII	1.5	64	0.0012	4.3	216.5	282.1	333.7	344.3	832.7	54.9	55.25
138	2	-	LII	1.5	63.5	0.0012	5	218.2	283.4	333.2	343.4	832.4	55.3	55.71
139	2	-	LII	1.5	60.5	0.0012	5	218.5	284	335.2	345.7	832.6	55.5	54.56
140	2	-	LII	1.5	63.5	0.0012	5.1	217.6	283.9	334	344	832.1	55.4	55.06
141	2	-	LII	1.5	63.5	0.0012	5	217.6	283.1	332.8	342.8	833.1	54.9	55.16
142	5	-	LII	1.5	60.5	0.0012	5	217.1	282.9	333.8	344.4	833.2	54.9	55.11
143	5	-	LII	1.5	60.5	0.0012	5.1	216.9	281.9	333.4	343.4	833.8	54.4	55.83
144	5	-	LII	1.5	67	0.0014	5.1	214.4	279.1	333.6	343.3	838.2	52	54.57
145	5	-	LII	1.5	64	0.0012	4.8	218.2	283.3	334.2	344.6	833.2	55	55.31
146	5	-	LII	1.5	62.5	0.0014	5.1	210	273.5	330.2	340.2	838.6	50.5	53.72
147	5	-	LII	1.5	64	0.0013	5	217.9	283.6	334.6	344.9	832.6	55.3	55.88
148	5	-	LII	1.5	62.5	0.0014	5	214.1	279.3	333.1	343.2	835.6	53.1	53.97
149	5	-	LII	1.5	57	0.0013	5	216.7	282.7	334.7	345.1	833.7	54.6	55.1
150	5	-	LII	1.5	61	0.0012	5	218.6	283.7	333.4	343.1	832.6	55.3	56.04
151	5	-	LII	1.5	60.5	0.0011	5.1	219.9	284.5	333.6	343.5	832.3	55.7	55.89
152	5	-	LII	1.5	58	0.0016	5	209.3	279.3	335.6	346.3	837.2	52.1	53.59
153	1	-	LII	1	68.5	0.001	4.9	233.1	292.4	339.9	350.3	840.8	55.1	58.96
154	1	-	LII	1.5	58.5	0.0011	5	218.3	283.3	333.5	344.1	832.6	55.3	53.91
155	1	-	LII	1.5	60.5	0.0011	5	220.4	284.4	334.1	344.4	832.7	55.6	54.03
156	1	-	LII	1.5	64	0.0011	5	218.4	282.9	333.6	343.9	833.3	54.9	53.56
157	1	-	LII	1.5	63	0.0011	4.9	218	283.2	333.3	343.6	832.6	55.2	54.09
158	1	-	LII	1.5	58.5	0.0011	5	218.3	283.4	333.5	344	832.6	55.3	54.23
159	4	-	LII	1.5	58.5	0.0013	5.2	216.8	281.6	334.5	344.5	837.4	53	54.88
160	4	-	LII	1.5	65	0.0012	5.1	215.7	280.9	332.4	342.4	834.4	53.9	55.4
161	4	-	LII	1.5	62.5	0.0013	4.9	213	277.7	333.1	343.3	836.9	52.2	52.98
162	4	-	LII	1.5	61.5	0.0012	4.9	216	281.7	334.3	345	833.8	54.4	52.82
163	4	-	LII	1.5	64	0.0012	5	211.4	277.4	332.3	342.4	836.3	52.2	54.2
164	4	-	LII	1.5	60.5	0.0013	5.1	213.8	278.4	333.2	343.1	837.8	52	54.29
165	4	-	LII	1.5	60.5	0.0013	5.1	212.3	274.5	331.8	342.2	838.7	51	52.57
166	4	-	LII	1.5	54.5	0.0014	5	211.9	275.2	331.2	340.8	837.2	51.6	53.84

Número da Amostra	Subárea	Cor	Aspecto	Cor ASTM	Ponto Fulgor	Teor (S)	%Biodiesel	T10%	T50%	T85%	T90%	Massa Específica	ICetano	DCN
167	3	-	LII	1.5	60.5	0.0015	5	211	276.4	331.6	341.5	835.3	52.4	54.43
168	3	-	LII	1.5	60.5	0.0014	5	215.9	281.6	333.9	343.9	834.6	54	54.46
169	3	-	LII	1.5	60.4	0.0014	5	211.4	276.9	332.5	342.5	834.9	52.7	54.3
170	3	-	LII	1.5	60.5	0.0014	5	215.1	281.9	333.4	343.6	833.7	54.3	54.78
171	3	-	LII	1.5	62.5	0.0013	5.2	216.5	282.3	333.8	343.6	837.1	53.1	55.69
172	3	-	LII	1.5	60.5	0.0012	5	210.2	272.3	331.2	340.8	839.2	50.2	51.53
173	3	-	LII	1.5	60.5	0.0014	5	211.9	276.8	331.5	341.2	836.1	52.2	54.04
174	3	-	LII	1.5	43.5	0.0014	4.9	214.9	281.4	334.3	344.4	835.1	53.7	54
175	3	-	LII	1.5	59.5	0.0014	5.1	217	282.7	334.2	344.7	833.4	54.8	55.1
176	3	-	LII	1.5	60.5	0.0014	5.3	212.3	275	331.8	341.5	837.9	51.3	53.29
177	3	-	LII	1.5	66	0.0013	5.2	213.4	275.7	331.4	341.5	839.3	51	53.06
178	3	-	LII	1.5	64	0.0013	5	214.7	280.8	333.2	343.2	834.5	53.7	54.75
179	5	-	LII	até 4	66	0.0012	5	214.7	279.3	333.4	343.5	837.3	52.5	54.85
180	3	-	LII	até 4	61	0.0014	4.8	210.8	272.4	329.6	339.5	838.8	50.3	54.25
181	3	-	LII	até 4	64	0.0012	5.1	217.1	281.7	333.8	344	834.2	54.3	54.85
182	8	-	LII	1.5	59.5	0.0011	5	216.2	281	332.9	343.1	834	54.1	55.92

NOTA: Asp – Aspecto, PtFulgor – Ponto de Fulgor, Teor (S) – Teor de Enxofre, T10%, T50%, T85% e T90% – Temperaturas de Destilação a:10, 50, 85 e 90% volume de amostra recuperada, MassEsp – Massa específica a 20 °C, ICetano – Índice de Cetano Calculado e DCN – Número de Cetano Derivado.

FONTE: AUTOR (2013).

ANEXO IV - RESULTADO DAS PREDIÇÕES NÃO LINEARES DAS AMOSTRAS S50 COMERCIAIS

Serão apresentadas a seguir as tabelas com o resultado das equações inserindo diferentes variáveis independentes ao modelo.

Modelo não linear contendo os mesmos parâmetros da ASTM (D_{15} , T_{10} , T_{50} e T_{90}).

RESULTADOS DOS MODELOS NÃO LINEAR TIPO EXPONENCIAL E DE POTÊNCIA

Modelo Exponencial							
Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,805	69,43	0,921	0,752	0,879	1,068
todas	DFP	0,805	69,43	0,921	0,752	0,880	1,068
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,805	69,26	0,923	0,755	0,903	1,068
todas	Gauss- Newton	0,805	69,45	0,921	0,752	0,877	1,068
todas	Levenberg-Marquardt	0,805	69,43	0,921	0,752	0,880	1,068
todas	Simplex	0,805	69,44	0,921	0,752	0,881	1,068

Modelo de Potência							
Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,804	68,86	0,927	0,760	0,945	1,068
todas	DFP	0,804	68,86	0,927	0,760	0,945	1,068
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,803	68,63	0,930	0,762	0,965	1,068
todas	Gauss- Newton	0,804	68,88	0,927	0,760	0,943	1,068
todas	Levenberg-Marquardt	0,804	68,86	0,927	0,760	0,945	1,068
todas	Simplex	0,804	68,93	0,927	0,760	0,945	1,068

FONTE: AUTOR (2013).

a) Incluindo a variável teor de Enxofre as demais variáveis.

RESULTADOS DOS MODELOS NÃO LINEARES EXPONENCIAL E DE POTÊNCIA COM ENXOFRE

Modelo Exponencial							
Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,810	56,58	0,910	0,743	0,883	1,068
todas	DFP	0,808	62,50	0,913	0,740	0,933	1,068
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,813	57,43	0,899	0,732	0,917	1,068
todas	Gauss- Newton	0,814	58,09	0,891	0,727	0,913	1,068
todas	Levenberg-Marquardt	0,816	58,83	0,882	0,722	0,915	1,068
todas	Simplex	0,812	57,15	0,903	0,734	0,915	1,068
Modelo de Potência							
Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,796	57,83	0,972	0,776	0,943	1,068
todas	DFP	0,796	57,83	0,972	0,776	0,943	1,068
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,796	57,83	0,972	0,776	0,943	1,068
todas	Gauss- Newton	0,788	102,30	0,979	0,777	0,884	1,068
todas	Levenberg-Marquardt	0,796	57,83	0,972	0,776	0,943	1,068
todas	Simplex	0,819	59,88	0,869	0,717	0,910	1,068

FONTE: AUTOR (2013).

b) Incluindo a variável teor de biodiesel as demais variáveis

RESULTADOS DOS MODELOS NÃO LINEARES EXPONENCIAL E DE POTÊNCIA COM BIODIESEL

Modelo Exponencial							
Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,817	58,78	0,883	0,735	0,882	1,068
todas	DFP	0,817	58,78	0,883	0,735	0,882	1,068
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,816	58,59	0,885	0,737	0,904	1,068
todas	Gauss- Newton	0,816	58,79	0,882	0,734	0,879	1,068
todas	Levenberg-Marquardt	0,816	58,77	0,883	0,734	0,882	1,068
todas	Simplex	0,816	58,78	0,883	0,734	0,881	1,068
Modelo de Potência							
Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,815	65,12	0,884	0,742	0,944	1,068
todas	DFP	0,815	65,12	0,883	0,742	0,944	1,068
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,814	64,87	0,886	0,744	0,963	1,068
todas	Gauss- Newton	0,815	65,12	0,884	0,742	0,944	1,068
todas	Levenberg-Marquardt	0,815	65,12	0,884	0,742	0,944	1,068
todas	Simplex	0,815	65,12	0,884	0,742	0,944	1,068

FONTE: AUTOR (2013).

c) Incluindo a variável teor de Biodiesel e Ponto de Fulgor as demais variáveis

RESULTADOS DOS MODELOS NÃO LINEARES EXPONENCIAL E DE POTÊNCIA COM BODIESEL e PONTO DE FULGOR

Modelo Exponencial							
Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,821	49,57	0,876	0,728	0,871	1,068
todas	DFP	0,821	49,62	0,876	0,729	0,880	1,068
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,821	49,56	0,877	0,729	0,882	1,068
todas	Gauss- Newton	0,821	49,58	0,876	0,729	0,880	1,068
todas	Levenberg-Marquardt	0,821	49,57	0,876	0,729	0,880	1,068
todas	Simplex	0,821	49,57	0,876	0,729	0,880	1,068

Modelo de Potência							
Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,807	55,38	0,927	0,755	0,944	1,068
todas	DFP	0,807	55,38	0,927	0,755	0,944	1,068
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,807	55,38	0,927	0,755	0,944	1,068
todas	Gauss- Newton	0,807	55,38	0,927	0,755	0,944	1,068
todas	Levenberg-Marquardt	0,807	55,38	0,927	0,755	0,944	1,068
todas	Simplex	0,807	55,38	0,927	0,755	0,944	1,068

FONTE: AUTOR (2013).

d) Incluindo a variável teor biodiesel e teor de Enxofre as demais variáveis

RESULTADOS DOS MODELOS NÃO LINEARES EXPONENCIAL E DE POTÊNCIA COM BIODIESEL e ENXOFRE

Modelo Exponencial							
Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,823	50,60	0,862	0,710	0,924	1,068
todas	DFP	0,818	69,66	0,872	0,721	0,877	1,068
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,824	50,83	0,858	0,708	0,906	1,068
todas	Gauss- Newton	0,824	50,60	0,858	0,710	0,924	1,068
todas	Levenberg-Marquardt	0,824	50,60	0,862	0,710	0,924	1,068
todas	Simplex	0,824	50,60	0,862	0,710	0,924	1,068
Modelo de Potência							
Conjunto de amostras	Método	R ²	Teste F	Estimativa variância do erro	Erro médio por ponto de ajuste	Erro médio por ponto de teste	Erro médio por ponto do modelo ASTM 4737
todas	BFGS	0,809	55,86	0,920	0,746	0,934	1,068
todas	DFP	0,809	55,86	0,920	0,746	0,934	1,068
todas	<i>Steepest Descent</i>	0,809	55,86	0,920	0,746	0,934	1,068
todas	Gauss- Newton	0,809	55,86	0,920	0,746	0,934	1,068
todas	Levenberg-Marquardt	0,809	55,86	0,920	0,746	0,934	1,068
todas	Simplex	0,809	55,86	0,920	0,746	0,934	1,068

FONTE: AUTOR (2013).